

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS GEOLÓGICAS
Departamento de Cristalografía y Mineralogía



TESIS DOCTORAL

**Cristaloquímica y propiedades físico-químicas de materiales
tipo jarosita**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Sol López Andrés

Madrid, 2015

TP
1984
026

Sol López Andrés



X - 53-004501-9

CRISTALOQUIMICA Y PROPIEDADES FISICO-QUIMICAS
DE MATERIALES TIPO JAROSITA

Departamento de Cristalografía y Mineralogía
Facultad de Ciencias Geológicas
Universidad Complutense de Madrid
1987



BIBLIOTECA

Colección Tesis Doctorales. Nº 26/87

© Sol López Andrés
Edita e imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía
Noviciado, 3 28015 Madrid
Madrid, 1987
Xerox 9400 X 721
Depósito Legal: M-8342-1987

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE
DE MADRID**

**FACULTAD DE CIENCIAS
GEOLOGICAS**

**CRISTALOQUIMICA Y PROPIEDADES FISICO-QUIMICAS
DE
MATERIALES TIPO JAROSITA**

**Tesis presentada por:
Dña. SOL LOPEZ ANDRES**

Madrid, 1986

D. RAMON COY-YLL. Catedrático y director del Departamento de Mineralogía y Cristalografía de la Universidad Complutense de Madrid y D. OSCAR GARCIA MARTINEZ, Investigador Científico y director del Instituto de Química Inorgánica "Elhuyar" del C.S.I.C.

H A C E N C O N S T A R: Que el trabajo experimental objeto de la Tesis Doctoral "Cristaloquímica y propiedades fisico-químicas de materiales tipo jarosita", que presenta Dña. SOL LOPEZ ANDRES para optar al grado de Doctor, ha sido realizado en los laboratorios del Departamento de Mineralogía y Cristalografía de la Universidad Complutense de Madrid, y en los laboratorios de la Unidad de Investigación de Química Inorgánica de Sólidos del Instituto de Química Inorgánica "Elhuyar", del C.S.I.C.

La investigación ha sido financiada a través del Programa de la CAICYT nº 18.08/83 y del Programa del C.S.I.C. nº 612/302, siendo los investigadores principales de ambos proyectos los arriba mencionados.

Madrid, veinticuatro de Octubre de mil novecientos ochenta y seis.

Fdo.: R. COY-YLL

Fdo.: O. GARCIA MARTINEZ

A mis padres.
A Anselmo.

En primer lugar, agradezco a los directores de esta Tesis, Dr. D. Ramón Coy-Yll, Catedrático y Director del Departamento de Mineralogía y Cristalografía de la Universidad Complutense de Madrid y Dr. D. Oscar García Martínez, Investigador Científico y Director del Instituto de Química Inorgánica "Elhúyar" del C.S.I.C., por su atención y continuo asesoramiento en el desarrollo de este trabajo.

Así mismo, mi agradecimiento a la dirección del Instituto de Química Inorgánica "Elhúyar", por haberme permitido utilizar sus instalaciones para la realización de esta Tesis.

Deseo hacer constar también, mi agradecimiento a todas aquellas personas que han colaborado en la realización de este trabajo y sin cuya ayuda no hubiese sido posible llevarlo a cabo, y sobre todo a Alfonso García Delgado, Dra. Rosa Rojas, Dra. Amelia Santos, Dra. Pilar Tigeras y a Adela Fernández de la Lama, por la mecanografía de este trabajo.

Por último, a todos mis compañeros y amigos del Instituto de Química Inorgánica "Elhúyar" del C.S.I.C. y del Dpto. de Cristalografía y Mineralogía de la Facultad de C. Geológicas de la U.C.M., por la colaboración y apoyo prestado en todo momento.

I N D I C E

	<u>Pag.</u>
1. INTRODUCCION	
1.1. Objetivos de la Tesis	2
1.2. Mineralogénesis del grupo de la jarosita.....	7
1.3. Cristaloquímica de las jarositas	15
1.4. Jarositas sintéticas	20
2. METODOLOGIA	
2.1. Método General de síntesis.....	32
2.1.1. Obtención de jarositas de Na^+ , NH_4^+ y Ag^+	32
2.1.2. Obtención de natrojarositas con Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} y Co^{2+}	34
2.2. Identificación.....	35
2.2.1. Difracción de rayos-X.....	35
2.2.2. Análisis químico.....	37
2.2.3. Microscopía electrónica y difracción de electrones..	39
2.2.4. Espectroscopía IR.....	40
2.3. Estudio de propiedades magnéticas.....	40
2.4. Descomposición térmica.....	42
3. RESULTADOS Y DISCUSION	
3.1. Natrojarosita.....	47
3.1.1. Síntesis e identificación.....	47
3.1.2. Descomposición térmica.....	50
3.1.3. Propiedades magnéticas.....	51
3.1.4. Discusión.....	53

	<u>Pag.</u>
3.2. Argentojarosita.....	66
3.2.1. Síntesis e identificación.....	66
3.2.2. Descomposición térmica.....	69
3.2.3. Propiedades magnéticas.....	73
3.2.4. Discusión.....	74
3.3. Amoniojarosita.....	89
3.3.1. Síntesis e identificación.....	89
3.3.2. Descomposición térmica.....	94
3.3.3. Discusión.....	98
3.4. Sistema [SO_4^{2-} - Fe^{3+} - Cu^{2+} - Na^+ - H_2O].....	114
3.4.1. Curvas de hidrólisis.....	114
3.4.2. Síntesis e identificación.....	115
3.4.3. Descomposición térmica.....	122
3.4.4. Discusión.....	127
3.5. Sistema [SO_4^{2-} - Fe^{3+} - Zn^{2+} - Na^+ - H_2O].....	156
3.5.1. Curvas de hidrólisis.....	156
3.5.2. Síntesis e identificación.....	157
3.5.3. Descomposición térmica.....	164
3.5.4. Discusión.....	167
3.6. Sistema [SO_4^{2-} - Fe^{3+} - Ni^{2+} - Na^+ - H_2O].....	200
3.6.1. Curvas de hidrólisis.....	200
3.6.2. Síntesis e identificación.....	201
3.6.3. Descomposición térmica.....	206
3.6.4. Discusión.....	209
3.7. Sistema [SO_4^{2-} - Fe^{3+} - Co^{2+} - Na^+ - H_2O].....	237
3.7.1. Curvas de hidrólisis.....	237
3.7.2. Síntesis e identificación.....	238

	<u>Pag.</u>
3.7.3. Descomposición térmica.....	245
3.7.4. Discusión.....	248
3.8. Propiedades magnéticas de natrojarositas con metales divalentes.....	287
3.8.1. Introducción.....	287
3.8.2. Resultados y discusión.....	292
3.9. Estudio mediante espectroscopía IR.....	303
3.9.1. Análisis del grupo factor de jarosita, D_{3d}	303
3.9.2. Asignación de modos vibracionales internos del grupo SO_4^{2-} y OH^- en los espectros IR de la natrojarosita.....	305
3.9.3. Presencia de H_2O y H_3O^+ en la estructura de la jarosita.....	309
3.9.4. Efecto de la presencia en las posiciones catiónicas A^+ de Ag^+ y NH_4^+	314
3.9.5. Efecto de la presencia de las posiciones catiónicas R^{3+} de metales divalentes (Co, Ni, Cu y Zn).....	317
4. CONCLUSIONES	339
5. BIBLIOGRAFIA.....	345

INDICE DE FIGURAS

	<u>Pag.</u>
Fig. 1.- Influencia de las condiciones climáticas sobre la formación de la zona de oxidación en un criadero pirítico.	24
Fig. 2.- Paragénesis calculada mostrando las proporciones relativas de los minerales que reaccionan y los cambios en el pH de la solución durante la alteración de un pórfido cuprífico.....	25
Fig. 3.- Reacciones químicas producidas en la zona de alteración supergénica de depósitos de pirita-calcopirita.....	26
Fig. 4.- Proyección de la estructura de la jarosita en (001)...	29
Fig. 5.- Estructura de alunita y jarosita mostrando la diferente interpenetración de las capas T-O-T. (Según MENCHE-TTI et al., 1976).....	30
Fig. 6.- Curvas de hidrólisis generales para la síntesis de natrojarosita en presencia de metales divalentes (Cu, Zn, Ni y Co).....	44
Fig. 7.- Curvas de hidrólisis de sulfato férrico 1, 2 y 3N con NaOH 1, 2 y 3N, respectivamente.....	55
Fig. 8.- Micrografías de natrojarosita mostrando la morfología característica de esta fase. Aumentos = 30.10^3	61
Fig. 9.- Termograma (TG, DTG y DTA) de natrojarosita a $2^\circ\text{C}/\text{min}$ en aire.....	62
Fig. 10.- Inversa de la susceptibilidad magnética molar frente a la temperatura en natrojarosita.....	65
Fig. 11.- Micrografía correspondiente a argentojarosita. 125.10^3	

aumentos.....	82
Fig. 12.- Termograma correspondiente a la descomposición de argentojarosita en aire.....	83
Fig. 13.- Termograma correspondiente a la descomposición de argentojarosita en nitrógeno.....	84
Fig. 14.- Variación de los parámetros a_0 y c_0 en la serie de solución sólida Na-NH ₄ jarosita (DUTRIZAC, 1983).....	102
Fig. 15.- Variación del parámetro a_0 en función del contenido en NH ₄ ⁺ y H ₃ O ⁺ en amonio e hidroniojarositas sintéticas.....	109
Fig. 16.- Variación del parámetro c_0 en función del contenido en NH ₄ ⁺ y H ₃ O ⁺ en amonio e hidroniojarosita sintéticas.....	110
Fig. 17.- Micrografía correspondiente a amoniojarosita. Aumentos = 10.10 ³	111
Fig. 18.- Termograma de amoniojarosita en corriente de aire, -- con una velocidad de calentamiento de 10°C/min.....	112
Fig. 19.- Curvas de hidrólisis de sulfato férrico con sulfato de cobre en las relaciones 1/0, 1/1 y 2/3, respectivamente.....	130
Fig. 20a.- Micrografía de Na(Fe _{0.95} Cu _{0.05}) ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ .0.9H ₂ O -- Aumentos = 10.10 ³	140
Fig. 20b.- Diagrama de difracción de la imagen anterior según el eje de zona [330].....	140
Fig. 20c.- Micrografía de Na(Fe _{0.95} Cu _{0.05}) ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ .0.9H ₂ O -- Aumentos = 20.10 ³	141
Fig. 21a.- Micrografía de Na(Fe _{0.97} Cu _{0.03}) ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ .1.3H ₂ O -- Aumentos = 50.10 ³	142
Fig. 21b.- Diagrama de difracción según [050] correspondiente a imagen anterior.....	142

Fig. 22a.- Micrografía de la exp. 3. Aumentos = 15.10^3	143
Fig. 22b.- Diagrama de difracción correspondiente a la imagen anterior según el eje de zona [300].....	143
Fig. 22c.- Diagrama de difracción según $[1\bar{1}2]$ de la exp. 3 (1% de Cu^{2+}).....	144
Fig. 22d.- Diagrama de difracción según $[4\bar{1}\bar{1}]$ del compuesto de -- las figuras anteriores.....	144
Fig. 23a.- Micrografía de natrojarosita correspondiente la exp.4. Aumentos = 60.10^3	145
Fig. 23b.- Diagrama de difracción según $[2\bar{1}\bar{1}]$	145
Fig. 24a.- Micrografía de la exp. 5. Aumentos = 15.10^3	146
Fig. 24b.- Diagrama de difracción según el eje de zona $[3\bar{3}0]$	146
Fig. 25a.- Micrografía de $Na(Fe_{0.957}Cu_{0.043})_3(SO_4)_2(OH)_6 \cdot 0.7H_2O$. Aumentos = 60.10^3	147
Fig. 25b.- Diagrama de difracción del plano basal según el eje - de zona [003].....	147
Fig. 25c.- Diagrama de difracción según $[1\bar{1}2]$	148
Fig. 25d.- Diagrama de difracción según el eje de zona $[2\bar{1}\bar{1}]$	148
Fig. 26a.- TG y DTG de natrojarositas con una relación Cu^{2+}/Fe^{3+} 1/1.....	149
Fig. 26b.- TG y DTG de natrojarositas con una relación Cu^{2+}/Fe^{3+} 3/2.....	150
Fig. 27a.- DTA de natrojarositas con una relación Cu^{2+}/Fe^{3+} 1/1..	151
Fig. 27b.- DTA de natrojarositas con una relación Cu^{2+}/Fe^{3+} 3/2..	152
Fig. 28 .- Curva de hidrólisis de sulfato férrico y sulfato de - zinc en las relaciones 1/0, 1/1 y 2/3.....	170
Fig. 29a.- Micrografía de la exp. 9. Aumentos = 50.10^3	182
Fig. 29b.- Diagrama de difracción de la imagen anterior según el eje de zona $[0\ 10\ 0]$	182

Fig. 29c.- Diagrama de difracción de la natrojarosita correspondiente a la exp. 9, según el eje de zona $[51\bar{2}]$	183
Fig. 30a.- Micrografía de la exp. 12. Aumentos = $15 \cdot 10^3$	184
Fig. 30b.- Diagrama de difracción según el eje de zona $[42\bar{1}]$	184
Fig. 30c.- Diagrama de difracción de la exp. 12, según el eje de zona $[21\bar{1}]$	185
Fig. 31a.- Micrografía de $\text{Na}(\text{Fe}_{0.968}\text{Zn}_{0.032})_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 0.88\text{H}_2\text{O}$ Aumentos = $30 \cdot 10^3$	186
Fig. 31b.- Diagrama de difracción correspondiente a la imagen anterior según el eje de zona $[\bar{7}41]$	186
Fig. 31c.- Diagrama de difracción según $[12\bar{1}]$ correspondiente a la imagen anterior.....	187
Fig. 31d.- Micrografía de otro cristal de $\text{Na}(\text{Fe}_{0.968}\text{Zn}_{0.032})_3 -- (\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 0.88\text{H}_2\text{O}$. Aumentos = $8 \cdot 10^3$	187
Fig. 32a.- Micrografía de natrojarosita con 1% de Zn^{2+} (Exp. 14) Aumentos = $30 \cdot 10^3$	188
Fig. 32b.- Diagrama de difracción correspondiente a la imagen anterior, según el eje de zona $[\bar{2}21]$	188
Fig. 32c.- Micrografía de otro cristal de la exp. 14. Aumentos = $20 \cdot 10^3$	189
Fig. 33a.- Micrografía de la exp. 15. Aumentos = $80 \cdot 10^3$	190
Fig. 33b.- Diagrama de difracción del plano basal según el eje de zona $[001]$ correspondiente a la imagen anterior...	190
Fig. 33c.- Micrografía de otros cristales de natrojarositas con un 0.8% de Zn^{2+} . Aumentos = $15 \cdot 10^3$	191
Fig. 34a.- Imagen correspondiente a la difracción cuyo eje de zona es $[84\bar{1}]$ de la natrojarosita, exp. 16. Aumentos = $60 \cdot 10^3$	192

Fig. 34b.- Diagrama de difracción según el eje de zona $[84\bar{1}]$ correspondiente a la imagen anterior.....	192
Fig. 34c.- Imagen correspondiente al diagrama de difracción cuyo eje de zona es $[21\bar{1}]$ de la exp. 16 (0.8% de Zn^{2+}). Aumentos = 50.10^3	193
Fig. 34d.- Diagrama de difracción según el eje de zona $[21\bar{1}]$ correspondiente a la imagen anterior.....	193
Fig. 35a.- TG y DTG de natrojarositas con una relación Zn^{2+}/Fe^{3+} 1/1.....	194
Fig. 35b.- TG y DTG de natrojarositas con una relación Zn^{2+}/Fe^{3+} 3/2.....	195
Fig. 36a.- DTA de natrojarositas con una relación Zn^{2+}/Fe^{3+} 1/1..	196
Fig. 36b.- DTA de natrojarositas con una relación Zn^{2+}/Fe^{3+} 3/2.	197
Fig. 37.- Curva de hidrólisis de natrojarosita en presencia de níquel.....	213
Fig. 38a.- Micrografía correspondiente a la exp. 18. Aumentos = 125.10^3	224
Fig. 38b.- Difracción de electrones correspondiente a la imagen anterior según el eje de zona $[51\bar{2}]$	224
Fig. 39a.- Micrografía de la natrojarosita correspondiente a la exp. 22. Aumentos = $12.5.10^3$	225
Fig. 39b.- Diagrama de difracción según el eje de zona $[\bar{1}11]$	225
Fig. 40a.- Micrografía de la natrojarosita $Na(Fe_{0.984}Ni_{0.016})_3(SO_4)_2(OH)_6 \cdot 1.1H_2O$. Aumentos = 80.10^3	226
Fig. 40b.- Diagrama de difracción según el eje de zona $[\bar{1}12]$	226
Fig. 41a.- Micrografía de la exp. 25. Aumentos = 60.10^3	227
Fig. 41b.- Difracción de electrones según el eje de zona $[12\bar{1}]$..	227
Fig. 42a.- Morfología correspondiente a la natrojarosita de la -	

exp. 26. Aumentos = $50 \cdot 10^3$	228
Fig. 42b.- Diagrama de difracción según el eje de zona $[55\bar{1}]$	228
Fig. 43a.- Curvas de TG y DTG correspondientes a natrojarositas- del sistema $[SO_4^{2-}-Fe^{3+}-Ni^{2+}-Na^+-H_2O]$ con una relación Ni^{2+}/Fe^{3+} 1/1.....	229
Fig. 43b.- Curvas de TG y DTG correspondientes a natrojarositas- del sistema $[SO_4^{2-}-Fe^{3+}-Ni^{2+}-Na^+-H_2O]$ con una relación- Ni^{2+}/Fe^{3+} 3/2.....	230
Fig. 44a.- Curvas de DTA de natrojarositas del sistema $[SO_4^{2-}-Fe^{3+}$ $-Ni^{2+}-Na^+-H_2O]$ con una relación Ni^{2+}/Fe^{3+} 1/1.....	231
Fig. 44b.- Curvas de DTA de natrojarositas del sistema $[SO_4^{2-}-Fe^{3+}$ $-Ni^{2+}-Na^+-H_2O]$ con una relación Ni^{2+}/Fe^{3+} 3/2.....	232
Fig. 45 .- Curva de hidrólisis de natrojarosita en presencia de- cobalto.....	252
Fig. 46a.- Diagrama de difracción de electrones según el eje de- zona $[400]$ correspondiente a la exp. 27.....	265
Fig. 46b.- Imagen correspondiente a la difracción anterior. Au-- mentos = $100 \cdot 10^3$	265
Fig. 47a.- Diagrama de difracción según el eje de zona $[44\bar{4}]$ de- la natrojarosita correspondiente a la exp. 29.....	266
Fig. 47b.- Morfología de esta fase. Aumentos = $60 \cdot 10^3$	266
Fig. 48a.- Diagrama de difracción según el eje de zona $[030]$ de- la exp. 31.....	267
Fig. 48b.- Imagen correspondiente a la difracción anterior. Au-- mentos = $12 \cdot 10^3$	267
Fig. 49a.- Micrografía de la natrojarosita con una sustitución - Co^{2+}/Fe^{3+} del 1.3% (Exp. 32). Aumentos = $100 \cdot 10^3$...	268
Fig. 49b.- Difracción de electrones según el eje de zona $[030]$..	268

Fig. 50a.- Morfología de la exp. 33. Aumentos = 60.10^3	269
Fig. 50b.- Diagrama de difracción de electrones según el eje de zona [$\bar{1}12$].....	269
Fig. 51a.- Micrografía de la exp. 35. Aumentos = 60.10^3	270
Fig. 51b.- Diagrama de difracción de electrones según el eje de zona [$12\bar{1}$].....	270
Fig. 52a.- Diagrama de difracción según el eje de zona [$3\bar{3}0$] de la exp. 36 (1.2% de Co^{2+}).....	271
Fig. 52b.- Imagen correspondiente a la difracción anterior. Aumentos = 8.10^3	271
Fig. 53a.- Diagrama de difracción según el eje de zona [$84\bar{1}$] de la exp. 37.....	272
Fig. 53b.- Imagen correspondiente a la difracción anterior. Aumentos = 40.10^3	272
Fig. 54a.- Diagrama de difracción de electrones según el eje de zona [$84\bar{1}$] de la natrojarosita correspondiente a la exp. 38 (2.3% de Co^{2+}).....	273
Fig. 54b.- Imagen correspondiente a la difracción anterior. Aumentos = 10.10^3	273
Fig. 55a.- Micrografía de la natrojarosita correspondiente a la exp. 40. Aumentos = 10.10^3	274
Fig. 55b.- Difracción de electrones según el eje de zona [$84\bar{1}$]....	274
Fig. 55c.- Otros cristales correspondientes a la exp. 40.....	275
Fig. 56a.- Diagrama de difracción según el eje de zona [$\bar{4}31$] correspondiente a la exp. 41 (0.7% de Co^{2+}).....	276
Fig. 56b.- Morfología de la exp. 41. Aumentos = 8.10^3	276
Fig. 57a.- Curvas de TG y DTG de natrojarositas del sistema [Fe^{3+} - Co^{2+} - SO_4^{2-} - Na^+ - H_2O] con una relación $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 1/1....	277

Fig. 57b.- Curvas de TG y DTG de natrojarositas del sistema $[\text{SO}_4^{2-} - \text{Fe}^{3+} - \text{Co}^{2+} - \text{Na}^+ - \text{H}_2\text{O}]$ con una relación $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+} 1/1$	271
Fig. 58.- Curvas de TG y DTG de natrojarositas del sistema $[\text{SO}_4^{2-} - \text{Fe}^{3+} - \text{Co}^{2+} - \text{Na}^+ - \text{H}_2\text{O}]$ con una relación $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+} 3/2$	271
Fig. 59a.- Curvas de DTA correspondientes a natrojarositas del sistema $[\text{SO}_4^{2-} - \text{Fe}^{3+} - \text{Co}^{2+} - \text{Na}^+ - \text{H}_2\text{O}]$ con una relación $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+} 1/1$	280
Fig. 59b.- Curvas de DTA correspondientes a natrojarositas del sistema $[\text{SO}_4^{2-} - \text{Fe}^{3+} - \text{Co}^{2+} - \text{Na}^+ - \text{H}_2\text{O}]$ con una relación $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+} 1/1$ (continuación).....	281
Fig. 60.- Curvas de DTA correspondientes a natrojarositas del sistema $[\text{SO}_4^{2-} - \text{Fe}^{3+} - \text{Co}^{2+} - \text{Na}^+ - \text{H}_2\text{O}]$ con una relación $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+} 3/2$	282
Fig. 61.- Disposición de los spin en la celdilla "Kagome" de $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	298
Fig. 62.- Susceptibilidad molar frente a la temperatura en jarosita e hidroniojarosita (según POWERS et al., 1975).....	299
Fig. 63.- Variación de μ_{eff} frente a la temperatura en compuestos tales como: a) iones férricos magneticamente aislados, b) dímeros férricos, c) $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$ y d) $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	300
Fig. 64.- Espectro de IR de natrojarosita, $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	327
Fig. 65.- Bandas de absorción correspondientes a los modos de tensión OH en jarositas y alunitas (según SERNA et al., 1986).....	328
Fig. 66a.- Relación entre la frecuencia de deformación de H_2O y la tensión OH para H_2O dispersa en diferentes medios.....	329
Fig. 66b.- Relación entre la frecuencia de deformación de H_2O y la tensión OH para sólidos hidratados que contienen cationes con carga 1, 2, 3 y 4 (según FALK, 1984).....	329

Fig. 67.- Espectro de IR de $\text{Na}(\text{Fe}_{0.950}\text{Cu}_{0.050})_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 0.9\text{H}_2\text{O}..$	331
Fig. 68.- Espectro de IR de $\text{Na}(\text{Fe}_{0.968}\text{Zn}_{0.032})_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 0.88\text{H}_2\text{O}..$	332
Fig. 69.- Espectro de IR de $\text{Na}(\text{Fe}_{0.977}\text{Co}_{0.023})_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}..$	333
Fig. 70.- Espectro de IR de $\text{Na}(\text{Fe}_{0.984}\text{Ni}_{0.016})_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 1.1\text{H}_2\text{O}..$	334
Fig. 71.- Espectro de IR de amoniojarosita, $\text{NH}_4\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \dots\dots$	336
Fig. 72.- Espectro de IR de argentojarosita, $\text{AgFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \dots\dots$	338

INDICE DE TABLAS

	<u>Pag.</u>
Tabla 1.- Ctes. cristalográficas de jarositas sintéticas. DUTRI ZAC et al., 1976.....	27
Tabla 2.- Datos cristalográficos de alunitas y jarositas. HEN-- DRICKS, 1937.....	28
Tabla 3.- Temperaturas y tiempos de envejecimiento utilizados - en la síntesis de compuestos tipo jarosita.....	45
Tabla 4.- Valores de corrección diamagnética (χ_d) en umcg/mol..	45
Tabla 5.- Análisis químicos y fórmulas de los compuestos obteni- dos en la serie 1N.....	56
Tabla 6.- Análisis químicos y fórmulas de los compuestos obteni- dos en la serie 2N.....	57
Tabla 7.- Análisis químicos y fórmulas de los compuestos obteni- dos en la serie 3N.....	58
Tabla 8.- Espaciados observados (d_o) y calculados (d_c) de NaFe_3 $(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ y $\text{Na}_{0.58}(\text{H}_3\text{O})_{0.42}\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	59
Tabla 9.- Valores de los parámetros cristalinos dados en la bi- bliografía para natrojarositas.....	60
Tabla 10.- Ctes. reticulares de $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ y $\text{Na}_{.58}(\text{H}_3\text{O})_{.42}$ $\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	60
Tabla 11.- Esquema de descomposición de natrojarosita.....	63
Tabla 12.- Lectura del diagrama del producto de descomposición - de natrojarosita a 525°C, después del primer proceso..	64
Tabla 13.- Síntesis de argentojarosita con soluciones de sulfato férrico de normalidad próxima a 1N.....	77

Tabla 14.- Datos de difracción de rayos-X de argentojarositas -- sintéticas.....	78
Tabla 15.- Parámetros reticulares de argentojarositas citadas en bibliografía.....	80
Tabla 16.- Parámetros reticulares y densidades de argentojarosi- tas sintéticas.....	81
Tabla 17.- Esquema de descomposición de argentojarosita con una- velocidad de calentamiento de 10°C/min.....	85
Tabla 18.- Temperaturas de los máximos de DTA y DTG de termogra- mas de argentojarosita en aire y en nitrógeno.....	86
Tabla 19.- Lectura del difractograma del residuo de argentojaro- sita a 520°C.....	87
Tabla 20.- Lectura del difractograma del residuo de argentojaro- sita a 1000°C.....	88
Tabla 21.- Resultados de la síntesis de amoniojarosita.....	103
Tabla 22.- Fórmulas cristaloquímicas de amonio e hidroniojarosi- tas.....	104
Tabla 23.- Espaciados observados (d_o) y calculados (d_c) de: amo- nio e hidroniojarositas.....	105
Tabla 24.- Parámetros cristalinos de amonio e hidroniojarosita - citados en la bibliografía.....	106
Tabla 25.- Ctes. reticulares de amoniojarosita: $NH_4Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$ y $(NH_4)_{0.51}(H_3O)_{0.49}Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$ e hidroniojarosi- tas: $H_3OFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ y $(H_3O)_{0.64}(NH_4)_{0.36}Fe_3(SO_4)_2$ $(OH)_6$	107
Tabla 26.- Parámetros cristalinos de amoniojarositas.....	108
Tabla 27.- Esquemas de descomposición de amoniojarosita en aire, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min.....	113

Tabla 28.- Porcentajes de NaOH (1N) y pH de precipitación de natrojarosita en el sistema $[\text{SO}_4^{2-}-\text{Fe}^{3+}-\text{Cu}^{2+}-\text{Na}^+-\text{H}_2\text{O}]$...	131
Tabla 29.- Experiencias realizadas en el sistema $[\text{SO}_4^{2-}-\text{Fe}^{3+}-\text{Cu}^{2+}-\text{Na}^+-\text{H}_2\text{O}]$ con una relación $\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 1/1.....	132
Tabla 30.- Experiencias realizadas en el sistema $[\text{SO}_4^{2-}-\text{Fe}^{3+}-\text{Cu}^{2+}-\text{Na}^+-\text{H}_2\text{O}]$ con una relación $\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 3/2.....	133
Tabla 31.- Análisis químicos de las fases cristalinas precipitadas con una relación $\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 1/1.....	134
Tabla 32.- Análisis químicos de las fases cristalinas precipitadas con una relación $\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 3/2.....	134
Tabla 33.- Espaciados observados (d_o) y calculados (d_c) de natrojarositas del sistema $[\text{SO}_4^{2-}-\text{Fe}^{3+}-\text{Cu}^{2+}-\text{Na}^+-\text{H}_2\text{O}]$...	135
Tabla 34.- Constantes reticulares de natrojarositas del sistema $[\text{SO}_4^{2-}-\text{Fe}^{3+}-\text{Cu}^{2+}-\text{Na}^+-\text{H}_2\text{O}]$ con $\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 1/1.....	138
Tabla 35.- Constantes reticulares de natrojarositas del sistema $[\text{SO}_4^{2-}-\text{Fe}^{3+}-\text{Cu}^{2+}-\text{Na}^+-\text{H}_2\text{O}]$ con $\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 3/2.....	139
Tabla 36.- Esquema de descomposición de natrojarosita: $\text{NaFe}_3 \text{--} (\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 0.4\text{H}_2\text{O}$	153
Tabla 37.- Esquemas de descomposición de natrojarositas con una relación $\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 1/1 y 3/2.....	154
Tabla 38.- Temperaturas ($^{\circ}\text{C}$) de los máximos de las curvas de -- DTA y DTG de natrojarositas con una relación $\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 1/1 y 3/2.....	155
Tabla 39.- Porcentajes de NaOH (1N) y pH de precipitación en el sistema $[\text{SO}_4^{2-}-\text{Fe}^{3+}-\text{Zn}^{2+}-\text{Na}^+-\text{H}_2\text{O}]$	171
Tabla 40.- Resultados de las experiencias realizadas con una relación $\text{Zn}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 1/1.....	172
Tabla 41.- Resultados de las experiencias realizadas con una re	

relación $\text{Zn}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 3/2.....	173
Tabla 42.- Análisis químicos de las fases cristalinas únicas ob- tenidas con una relación $\text{Zn}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 1/1.....	174
Tabla 43.- Análisis químicos de las fases cristalinas únicas ob- tenidas con una relación $\text{Zn}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 3/2.....	175
Tabla 44.- Espaciados observados y calculados de natrojarositas del sistema $[\text{SO}_4^{2-}-\text{Fe}^{3+}-\text{Zn}^{2+}-\text{Na}^+-\text{H}_2\text{O}]$ con $\text{Zn}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 1/1.	176
Tabla 45.- Espaciados observados y calculados de natrojarositas del sistema $[\text{SO}_4^{2-}-\text{Fe}^{3+}-\text{Zn}^{2+}-\text{Na}^+-\text{H}_2\text{O}]$ con $\text{Zn}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 3/2.	178
Tabla 46.- Constantes cristalográficas de natrojarositas del -- sistema $[\text{SO}_4^{2-}-\text{Fe}^{3+}-\text{Zn}^{2+}-\text{Na}^+-\text{H}_2\text{O}]$ con $\text{Zn}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 1/1..	180
Tabla 47.- Constantes cristalográficas de natrojarositas del -- sistema $[\text{SO}_4^{2-}-\text{Fe}^{3+}-\text{Zn}^{2+}-\text{Na}^+-\text{H}_2\text{O}]$ con $\text{Zn}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 3/2..	181
Tabla 48.- Esquema de descomposición de natrojarositas con $\text{Zn}^{2+}/$ Fe^{3+} 1/1 y 3/2.....	198
Tabla 49.- Temperaturas (°C) de los máximos de DTA y DTG de na- trojarositas con una relación $\text{Zn}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 1/1 y 3/2...	199
Tabla 50.- Porcentajes de álcali y pH de precipitación de natro- jarositas en el sistema $[\text{SO}_4^{2-}-\text{Fe}^{3+}-\text{Ni}^{2+}-\text{Na}^+-\text{H}_2\text{O}]$ con una relación $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 1/1 y 3/2.....	214
Tabla 51.- Resultados de las experiencias del sistema $[\text{SO}_4^{2-}-\text{Fe}^{3+}-$ $-\text{Ni}^{2+}-\text{Na}^+-\text{H}_2\text{O}]$ con una relación $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 1/1.....	215
Tabla 52.- Resultados de las experiencias del sistema $[\text{SO}_4^{2-}-\text{Fe}^{3+}-$ $-\text{Ni}^{2+}-\text{Na}^+-\text{H}_2\text{O}]$ con una relación $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 3/2.....	216
Tabla 53.- Análisis químicos de las fases únicas de las expe--- riencias de la serie $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 1/1.....	217
Tabla 54.- Análisis químicos de las fases únicas de las expe--- riencias de la serie $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 3/2.....	218

Tabla 55.- Espaciados observados y calculados de natrojarositas del sistema $[SO_4^{2-}-Fe^{3+}-Ni^{2+}-Na^+-H_2O]$ con Ni^{2+}/Fe^{3+} 1/1.....	219
Tabla 56.- Espaciados observados y calculados de natrojarositas del sistema $[SO_4^{2-}-Fe^{3+}-Ni^{2+}-Na^+-H_2O]$ con Ni^{2+}/Fe^{3+} 3/2.....	220
Tabla 57.- Constantes reticulares de natrojarositas del sistema $[SO_4^{2-}-Fe^{3+}-Ni^{2+}-Na^+-H_2O]$ con una relación Ni^{2+}/Fe^{3+} 1/1.....	222
Tabla 58.- Constantes reticulares de natrojarositas del sistema $[SO_4^{2-}-Fe^{3+}-Ni^{2+}-Na^+-H_2O]$ con una relación Ni^{2+}/Fe^{3+} 3/2.....	223
Tabla 59.- Esquemas de descomposición de natrojarositas del sistema $[SO_4^{2-}-Fe^{3+}-Ni^{2+}-Na^+-H_2O]$ con una relación Ni^{2+}/Fe^{3+} 1/1.....	233
Tabla 60.- Esquemas de descomposición de natrojarositas del sistema $[SO_4^{2-}-Fe^{3+}-Ni^{2+}-Na^+-H_2O]$ con una relación Ni^{2+}/Fe^{3+} 3/2.....	234
Tabla 61.- Temperaturas de los máximos de DTA y DTG de natrojarositas con una relación Ni^{2+}/Fe^{3+} 1/1.....	235
Tabla 62.- Temperaturas de los máximos de DTA y DTG de natrojarositas con una relación Ni^{2+}/Fe^{3+} 3/2.....	236
Tabla 63.- Porcentajes de NaOH (1N) y pH de precipitación de natrojarositas del sistema $[SO_4^{2-}-Fe^{3+}-Co^{2+}-Na^+-H_2O]$...	253
Tabla 64.- Resultados de las experiencias realizadas en el sistema $[SO_4^{2-}-Fe^{3+}-Co^{2+}-Na^+-H_2O]$ con una relación Co^{2+}/Fe^{3+} 1/1.....	254

Tabla 65.- Resultados de las experiencias realizadas en el sistema $[SO_4^{2-}-Fe^{3+}-Co^{2+}-Na^+-H_2O]$ con una relación Co^{2+}/Fe^{3+} 3/2.....	255
Tabla 66.- Análisis químicos del sistema Co^{2+}/Fe^{3+} 1/1.....	256
Tabla 67.- Análisis químicos del sistema Co^{2+}/Fe^{3+} 3/2.....	257
Tabla 68.- Espaciados observados y calculados de natrojarositas del sistema $[SO_4^{2-}-Fe^{3+}-Co^{2+}-Na^+-H_2O]$ con una relación Co^{2+}/Fe^{3+} 1/1.....	258
Tabla 69.- Datos de difracción de rayos-X de natrojarositas del sistema $[SO_4^{2-}-Fe^{3+}-Co^{2+}-Na^+-H_2O]$ con una relación Co^{2+}/Fe^{3+} 3/2.....	261
Tabla 70.- Constantes reticulares de natrojarositas del sistema $[SO_4^{2-}-Fe^{3+}-Co^{2+}-Na^+-H_2O]$ con una relación Co^{2+}/Fe^{3+} 1/1.....	263
Tabla 71.- Ctes. reticulares de natrojarositas del sistema $[SO_4^{2-}-Fe^{3+}-Co^{2+}-Na^+-H_2O]$ con una relación Co^{2+}/Fe^{3+} 3/2..	264
Tabla 72.- Esquemas de descomposición de natrojarositas del sistema $[SO_4^{2-}-Fe^{3+}-Co^{2+}-Na^+-H_2O]$ con una relación Co^{2+}/Fe^{3+} 1/1.....	283
Tabla 73.- Esquemas de descomposición de natrojarositas del sistema $[SO_4^{2-}-Fe^{3+}-Co^{2+}-Na^+-H_2O]$ con una relación Co^{2+}/Fe^{3+} 3/2.....	284
Tabla 74.- Temperaturas de los máximos de DTA y DTG de natrojarositas con Co^{2+}/Fe^{3+} 1/1.....	285
Tabla 75.- Temperaturas de los máximos de DTA y DTG de natrojarositas con Co^{2+}/Fe^{3+} 3/2.....	286
Tabla 76.- Datos magnéticos de los compuestos $Na(Fe_xZn_y)_3(SO_4)_2(OH)_6 \cdot (H_3O)_{3y} \cdot nH_2O$. ($x + y = 1$).....	301

Tabla 77.- Datos magnéticos de los compuestos $\text{Na}(\text{Fe}_x^{\text{II}}\text{M}_y^{\text{II}})_3(\text{SO}_4)_2$ $(\text{OH})_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{3y} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. ($x + y = 1$).....	302
Tabla 78.- Análisis del grupo factor de la jarosita, D_{3d}	319
Tabla 79.- Análisis del grupo factor de la jarosita, C_{3v}	320
Tabla 80.- Espectros de IR de jarositas.....	321
Tabla 81.- Diagrama de correlación entre la simetría del ión SO_4^{2-} libre y la correspondiente a dicho ión en la estructu- ra cristalina de la jarosita.....	324
Tabla 82.- Modos vibracionales del grupo $\text{SO}_4^{2-}(\text{T}_d)$	325
Tabla 83.- Asignación de modos vibracionales (cm^{-1}) de natrojarosita.....	326
Tabla 84.- Modos vibracionales de la molécula de H_2O	330
Tabla 85.- Modos vibracionales de H_3O^+	335
Tabla 86.- Modos vibracionales de la molécula NH_4^+ libre.....	337

1

1. INTRODUCCION .

1.1. Objetivos de la Tesis.

1.2. Mineralogénesis del grupo de la jarosita.

1.3. Cristaloquímica de las jarositas.

1.4. Jarositas sintéticas.

1.1. *Objetivos de la Tesis.*

Los minerales del grupo de la jarosita y sus análogos sintéticos continúan movilizand o el interés de diversos investigadores: JAMBOR y DUTRIZAC, 1983; PARADA et al., 1983; DUTRIZAC, 1983; LOPEZ-ANDRES et al., 1984; DUTRIZAC et al., 1984; CAMPA-VIÑETA et al., 1984; LOPEZ-GARCIA, 1985; SERNA et al., 1986. Debido a esto, promovimos una investigación cuyos objetivos a continuación se enumeran:

- 1.- Puesto que en las formaciones de tipo gossan las zonas de enriquecimiento cuprífero se sitúan inmediatamente por debajo de niveles en cuya composición mineralógica los minerales jarosita y goetita son predominantes, se plantea el problema geoquímico de la distribución y localización del Cu, no tanto en las menos cupríferas resultantes del enriquecimiento cuprífero, como en los minerales "estériles" (jarosita particularmente) que necesariamente se encuentran presentes en el todo uno, que alimenta a las plantas de tratamiento correspondiente. Por este motivo, se pretende conocer los condicionantes de pH, T, concentración, y relación $\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ que intervienen en la síntesis de jarositas y lograr su caracterización cristaloquímica y estabilidad térmica correspondientes. Estos condicionantes no han sido estudiados previamente de forma sistemática hasta la

fecha.

- 2.- Los minerales de jarosita formados en los gossans como producto de la alteración de galenas argentíferas, se constituyen en portadoras de Ag (formación de argentojarosita). No obstante la recuperación de plata a partir de los tratamientos mineralotécnicos con convencionales de estos gossans no alcanza un rendimiento económicamente satisfactorio (AMOROS et al., 1981).

Dada la precariedad de datos bibliográficos existentes sobre la argentojarosita, se considera conveniente emprender un estudio por-menorizado de este compuesto atendiendo a su síntesis, caracterización, estabilidad térmica y posible beneficio.

- 3.- Uno de los usos más difundido de las jarositas, es su precipitación en licores resultantes del tratamiento hidrometalúrgico de menas de Zn, Co, Ni, Fe y Cu (DUTRIZAC, 1981 y DUTRIZAC et al., 1984). A este respecto también se estima importante establecer los rangos máximos de sustitución M^{2+}/Fe^{3+} en la estructura de las jarositas.
- 4.- En los intentos de sintetizar una jarosita de litio a partir de concentraciones variables de LiOH y Li_2SO_4 (LOPEZ-ANDRES,

1981: PARADA et al., 1983) ninguno de los ensayos fueron positivos, pero los sólidos formados a partir de soluciones a las que se añade LiOH se han identificado en numerosos casos como hidroniojarosita (LOPEZ-ANDRES, 1981). Por otra parte DUTRIZAC, 1983, indica que la presencia en el medio de sulfatos tales como $MgSO_4$ y Li_2SO_4 no se traduce en ningún efecto sensible sobre la cantidad de jarosita precipitada, ni tampoco en la composición isomórfica de la misma.

Por el interés tecnológico actual de recuperar y concentrar sales de litio ("Obtención de Litio a partir de las aguas del mar" Programa de la C.E.E.) y apoyándose en las observaciones precedentes es preciso evaluar la "capacidad vicariante" de las posiciones catiónicas A^+ de la estructura de las jarositas (posición 3a según notación Wyckoff). A este respecto se considera, en primer lugar, necesario el estudio detallado de la natrojarosita, cubriendo con ello las lagunas existentes en la bibliografía (DUTRIZAC et al., 1975), con el fin de utilizar este compuesto como material test de la siguiente serie de jarositas: $AgFe_3(SO_4)_2(OH)_6$, $(NH_4)_x(H_3O)_yFe_3(SO_4)_2(OH)_6$, $Na(Co_xFe_y)_3$

$(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6, \text{Na}(\text{Ni}_x\text{Fe}_y)_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6, \text{Na}(\text{Cu}_x\text{Fe}_y)_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ y $\text{Na}(\text{Zn}_x\text{Fe}_y)_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, siendo $x + y = 1$.

En segundo lugar y conocidas las propiedades magnéticas de los compuestos tipo jarosita (TAKANO et al., 1968; TAKANO et al., 1971; POWERS et al. 1975 y LOPEZ-ANDRES et al., 1984), se pretende efectuar las correspondientes medidas magnéticas de las jarositas citadas.

La llamada "capacidad vicariante" de la posición 3a de la estructura de la jarosita puede entonces quedar mejor definida.

- 5.- En la bibliografía existe todavía cierta ambigüedad en cuanto a la simetría espacial, $R\bar{3}m$ o $R\bar{3}m$ de los diversos miembros que constituyen la serie isomórfica Alunita ($\text{A}^+\text{Al}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$)-Jarosita ($\text{A}^+\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) (LOPEZ ANDRES, 1981).

Por otra parte y de acuerdo con los trabajos de KUBISZ, 1972; WILKINS et al., 1974; POWERS et al., 1975; LOPEZ-ANDRES et al., 1984, el presente trabajo parte de la hipótesis de que esta incertidumbre depende en gran medida de la coexistencia en la estructura de especies tales como H_2O , H_3O^+ y/o NH_4^+ , todas ellas en el locus del poliedro de

coordinación de los cationes A^+ de las alunitas y jarositas. Con este fin se pretende el estudio por Espectroscopía IR de las jarositas obtenidas en el trabajo.

Recientemente SERNA et al., 1986 han interpretado los espectros IR de jarositas, atendiendo a una simetría espacial $R\bar{3}m = D_{3d}^5$. Excepto en el caso de la NH_4 -jarosita que pertenecería a una simetría espacial distinta a la de los otros miembros de la serie alunita-jarosita.

1.2. Mineralogénesis

La jarosita define un grupo cuya fórmula general puede expresarse así: $M^I Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$, donde M^I son cationes monovalentes y divalentes que dan origen a la siguiente serie de minerales:

Jarosita	$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$
Natrojarosita	$NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$
Argentojarosita	$AgFe_3(SO_4)_2(OH)_6$
Hidroniojarosita	$H_3OFe_3(SO_4)_2(OH)_6$
Amoniojarosita	$NH_4Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$
Plumbojarosita	$Pb_{0.5}Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$

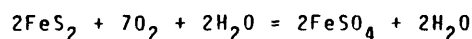
Estos minerales formarían parte, a su vez, de otro grupo en el que figurasen las series de la alunita, $Al_3M^I(SO_4)_2(OH)_6$: la de alunita propiamente dicha, si el catión monovalente es potasio y la de natroalunita si éste es sodio.

El estudio de la génesis de las jarositas es todavía bastante incompleto. BROPHY et al., 1965 resume los ambientes geológicos en los que aparecen dichos minerales: alteración de sulfuros, en areniscas glauconíticas, como productos de oxidación en depósitos de pirritas, etc. Los resultados de las investigaciones realizadas sobre este aspecto han dado lugar a diferentes interpretaciones aunque en todas ellas existe un factor común, su aparición en rocas de origen volcánico que han estado sometidas a procesos hidrotermales.

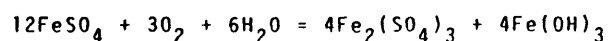
En cuanto a la génesis de jarositas, SMIRNOV, 1982 las encuadra en las zonas de oxidación de los yacimientos de sulfuros, especialmente piritas, en estos yacimientos la intensidad y profundidad de la alteración depende principalmente del clima, la velocidad de erosión, el quimismo de las aguas, la composición y estructura de los cuerpos metalíferos, el carácter de la roca caja y la estructura del yacimiento. (Figura 1).

La mayoría de los sulfuros metálicos son inestables en la zona de oxidación, en dicha zona y bajo la influencia del agua cargada de oxígeno y carbonatos, del ácido sulfúrico, del sulfato férrico y del sulfato cúprico, ambos presentes en el agua que circula en las zonas de oxidación, los sulfuros se oxidarían a sulfatos.

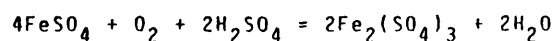
La oxidación de la pirita se realiza según el esquema:



el sulfato ferroso es inestable y se oxida a sulfato férrico:



o



El sulfato férrico formado en soluciones neutras o ligeramente ácidas, es inestable, y al hidrolizarse

precipitaría como hidróxido férrico:



dando origen a minerales de hierro hipergénicos como: hematites, goetita y limonita.

A raíz de estas transformaciones, en las zonas superiores de los yacimientos de sulfuros, se acumulan masas de hidróxidos de hierro, dando lugar a los gossan o monteras de hierro. El grado de descomposición de estos sulfuros es función del potencial de óxido-reducción y del pH de las soluciones en las zonas de oxidación.

En el desarrollo de la zona de oxidación de los yacimientos de sulfuros se distinguen tres etapas:

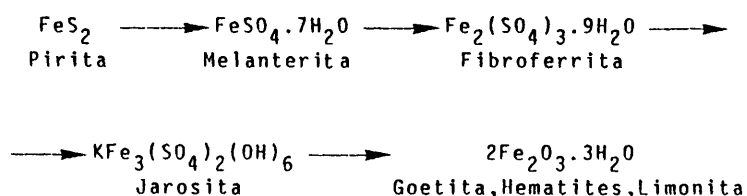
inicial, los minerales primarios comienzan a alterarse, la aparición de minerales nuevos es escasa, siendo estos sulfatos y en menor proporción óxidos e hidróxidos.

medio, predominan los minerales secundarios sobre los primarios, pero en la zona de oxidación se encuentran aún los sulfuros más estables, junto con los sulfatos predominan los productos finales: óxidos, carbonatos, silicatos, etc.

final, desaparecen los sulfuros (salvo el cinabrio), formándose infinitos sulfatos. Todo el material de la zona de oxidación son productos finales.

El hierro en estos procesos sigue las siguientes

transformaciones minerales:



AMOROS et al., 1981 estudian la mineralogía de los gossan de Rio Tinto (Huelva) y La Unión (Murcia), haciendo especial énfasis en los minerales del grupo de la jarosita, por ser los principales portadores de plata. Mediante difracción de rayos-X de las muestras previamente concentradas utilizando separaciones magnéticas, identifican plomo, natro y argentojarosita. Estudian la deposición especial de jarosita, goetita y hematites, observando que la asociación jarosita-goetita es más frecuente que la asociación jarosita-hematites, la formación de jarositas se ve favorecida por las condiciones ácidas y oxidantes.

Las fracciones magnéticas medias de los gossan de la Unión y Rio Tinto están enriquecidas en jarosita y querargirita (ClAg), correspondiendo a valores altos de plomo y plata. La jarosita es el principal mineral portador de plata aunque la querargita localmente es más importante, también aparecen en la mineralización gramos muy pequeños de plata nativa.

La recuperación de la plata en las plantas industriales ya citadas (Rio Tinto y La Unión), se ana-

liza comparando la mineralogía del todo uno y del residuo del proceso de flotación, en general dicho proceso no concentra la plata, quedando prácticamente inalterada la proporción de minerales de la jarosita que entran y salen de la planta de tratamiento.

BLADH, 1982 simula los procesos de formación de goetita, alunita y jarosita durante la alteración de rocas felsicas que contienen sulfuros, describiendo la transferencia de masa entre las soluciones acuosas y los minerales. Las reacciones entre feldespato potásico en solución acuosa y pirita o calcopirita, producen alunita y goetita si la proporción Fe/Al es menor que 0.5, si dicha proporción se encuentra entre 0.5 y 1.0 se forman alunita, goetita y jarosita y con proporciones mayores de 1.0 de Fe/Al se forma jarosita solamente después de goetita.

Después de la saturación de la solución con jarosita, la proporción de la masa goetita/goetita x jarosita decrece suavemente desde 1.0 a 0.0 acompañada de la disolución continua de pirita y calcopirita. En la figura 2 se muestran las paragénesis estimadas, mostrándose las masas relativas de los productos minerales que reaccionan y los cambios de pH en las soluciones, durante la alteración de un pórfido cupríptico a 25 °C y una presión de oxígeno de $10^{-0.6}$ atmósferas.

LOPEZ GARCIA, 1986, estudia las zonas de oxidación de la Sierra de Cartagena (Murcia), detectando jarositas en la zona de Las Lajas,

donde con la destrucción de pirita y marcasita se origina una fuerte acidificación del medio, con pH cercanos a 3, que unido a la buena circulación de agua da lugar a la formulación de jarosita (con plomo) junto con goetita y hematites. Localmente puede existir cerusita por modificación de la acidez del medio debido a los carbonatos.

El clima es un factor influyente en el proceso de oxidación. La existencia de un clima cálido y húmedo en épocas anteriores con buena circulación de agua, ha facilitado una fuerte oxidación y lixiviación de algunos elementos (Zinc) y ha dado lugar a la formación de jarosita en las zonas antes indicadas. La transformación en un clima semidesértico con poca circulación de agua, y el ascenso del pH una vez destruída la mineralización primaria, han favorecido la destrucción en parte de la jarosita y su transformación a hematites y goetita. Asimismo, con la aridez actual, parte de la goetita ha sido transformada en hematites.

Esta evolución de la alteración ha dado lugar a diferentes zonas con mineralogías distintas, en las que puede haber mayores o menores cantidades de elementos de interés económico que son:

- Zonas ricas en plomo y plata y pobres en zinc, situadas en niveles próximos de superficie, forman los siguientes minerales:

Plomo: Sulfatos (jarosita y anglesita), carbonatos (cerusita) y óxidos de manganeso (coronadita y otros).

Plata: generalmente como plata nativa y haluros (querargirita) y en menor proporción como sulfatos (jarosita).

Zinc: muy escaso, generalmente formando óxidos de manganeso.

- Zonas ricas en zinc, con cantidades variables de plomo y plata, pueden estar cercanas a la superficie o más profundas. Las primeras suelen ser ricas en carbonatos (smithsonita) y en menor proporción en óxidos de manganeso (calcofanita), con escasas cantidades de plomo y plata. En las zonas situadas a mayor profundidad, el zinc suele presentarse formando óxidos de manganeso (calcofanita) y el plomo en forma de óxidos de manganeso (coronadita) y en menor proporción como carbonato (cerusita). La plata se presenta generalmente en forma de haluros (querargirita) y como plata nativa.

THORNBUR et al., 1984 estudian experimentalmente la coprecipitación de los metales Cu, Ni, Co, Zn y Pb con Fe a pH comprendidos entre 3 y 11, donde se forman diferentes tipos de óxidos e hidróxidos de estos metales, así como algunas sales básicas de los mismos que se forman a pH más altos (hidroxicarbonatos, etc) para tratar de reproducir los mecanismos de formación de gossans. Para estos autores la formación de dichos

gossans depende especialmente de las siguientes variables:

- 1.- La composición de los sulfuros originales.
- 2.- La proporción de oxígeno existente en el medio.
- 3.- El contenido en metales de la solución producida.
- 4.- pH de la solución.
- 5.- Eh o potencial de oxidación de la solución.
- 6.- La fuerza iónica del medio acuoso involucrado en el proceso de alteración y la concentración de aniones y cationes en la solución.
- 7.- Los minerales y texturas que inicialmente se forman en el gossan.

También ponen de manifiesto el control que impone sobre las solubilidades de Zn, Ni, Co, Cu y Pb la capacidad de oxidarse de Fe(II). El pH del medio ejerce así mismo un importante control en la posible incorporación de dichos metales en los minerales que inicialmente se forman por alteración de los preexistentes.

Con todo y en relación a los objetivos del presente trabajo, se resume en la figura 3 el interés de una eventual jarosita conteniendo cobre en su estructura (LOPEZ ANDRES et al., 1986).

1.3. Cristaloquímica de la jarosita

Los compuestos tipo jarosita cristalizan en el sistema trigonal, con $Z = 3$, por las condiciones de extinciones sistemáticas pueden pertenecer a dos grupos espaciales, uno centrosimétrico $R\bar{3}m$, y otro no centrosimétrico $R3m$, desde los primeros trabajos sobre la estructura de este tipo de compuestos este punto ha sido ampliamente debatido.

En la actualidad parece ser el grupo centrosimétrico, $R\bar{3}m$ el más aceptado. Para SERNA et al., 1986 mediante un estudio de espectroscopía infrarroja y raman de este tipo de compuestos, comparando las predicciones teóricas con el número de vibraciones activas y posiciones de las bandas de absorción en IR y raman observadas, concluyen con la pertenencia de los compuestos tipo jarosita al grupo espacial $R\bar{3}m$.

En esta línea de pensamiento se encuentra también KATO et al., 1977 que asigna este grupo a un cristal natural de jarosita, con unos parámetros: $a_0 = 7.304 \text{ \AA}$ y $c_0 = 17.268 \text{ \AA}$ y unas posiciones atómicas de $K(0,0,0)$, $S(0,0,0.3084)$, $Fe(1/6,-1/6,1/6)$, $O(1)(0,0,0.3934)$, $O(2)(0.2180,-0.2180,-0.0543)$ y $OH(0.1247,-0.1247,0.1351)$. DJTRIZAC et al., 1976 sintetiza compuestos tipo jarosita, asignando el grupo espacial centrosimétrico, las constantes cristalográficas de los compuestos sintetizados se recogen en la tabla I.

MENCHETTI et al., 1976 sintetizan jarositas y alunitas con el grupo espacial $R\bar{3}m$, obteniendo unas constantes de celdilla de:

alunita	$a_0 = 7.020(2) \text{ \AA}$	$c_0 = 17.223(8) \text{ \AA}$
natroalunita	$a_0 = 7.010(1) \text{ \AA}$	$c_0 = 16.748(4) \text{ \AA}$
jarosita	$a_0 = 7.315(2) \text{ \AA}$	$c_0 = 17.224(6) \text{ \AA}$
natrojarosita	$a_0 = 7.327(2) \text{ \AA}$	$c_0 = 16.634(5) \text{ \AA}$

dando unas coordenadas para las posiciones atómicas de jarositas de: $K(0,0,0)$, $S(0,0,0.30833)$, $Fe(0,0.5,0.5)$, $O(1)(0,0,0.39356)$, $O(2)(0.22338,-0.22338,-0.05448)$, $OH(0.12682,-0.12682,0.13573)$ y $H(0.169,-0.169,0.169)$.

SMITH et al., 1973 indexan el diagrama de amonio-jarosita según el grupo espacial $R\bar{3}m$. WANG et al., 1965 recoge datos de la estructura de un cristal de alunita para el grupo espacial centrosimétrico, $R\bar{3}m$, con $a_0 = 6.907(1) \text{ \AA}$ y $c_0 = 17.27(1) \text{ \AA}$. Las posiciones para cada átomo son: $K(0,0,0)$, $Al(0,0,0.3030)$, $Al(0.1667,-0.1667,-0.1667)$, $O(1)(0,0,0.3844)$, $O(2)(0.2180,-0.2180,-0.0588)$ y $OH(0.1247,-0.1247,0.1416)$.

El primer intento de determinar la estructura de alunita y jarosita se debe a HENDRICKS, 1937, a partir de diagramas Weisemberg. Los parámetros cristalinos a_0 y c_0 se obtuvieron a partir de las reflexiones $(hk0)$ y $(00l)$ para una simetría hexagonal. Basándose en la piroelectricidad de la alunita le asigna el grupo espacial $R\bar{3}m$, con $Z = 3$, y por extensión y pertenecer al mismo grupo mineral, las jarositas también tendrían

este mismo grupo espacial $R3m$, no centrosimétrico. Los parámetros cristalinos de alunitas y jarositas para compuestos naturales y sintéticos se recogen en la tabla 2.

En la alunita el aluminio tiene coordinación octaédrica deformada: cuatro oxígenos de los grupos OH^- y dos oxígenos de dos grupos SO_4^{2-} distintos. El potasio en coordinación doce, unido a seis oxígenos a 2.80 \AA y a seis grupos OH^- a 2.85 \AA . Los grupos OH^- están rodeados a diez átomos: dos aluminios a 2.04 \AA , un potasio a 2.85 \AA , un oxígeno a 2.52 \AA , dos oxígenos a 2.65 \AA , dos grupos OH^- a 2.65 \AA y otros dos grupos OH^- a 2.68 \AA .

En la alunita los doce aniones que rodean al átomo de K: seis oxígenos $O(2)$ y seis grupos OH^- , están aproximadamente a la misma distancia del catión. En la jarosita el alargamiento de la distancia $R-O(2)$ junto con el pequeño cambio en la orientación de los octaedros de coordinación de los iones R^{3+} , tiene como consecuencia un distanciamiento del K respecto a los seis oxígenos $O(2)$, lo que favorece una aproximación más estrecha entre dicho catión y los grupos OH^- , que a su vez significa una aproximación mayor entre las láminas octaédrico-tetraédricas adyacentes de la estructura. En este sentido se favorece también la existencia de un enlace por puente de hidrógeno entre uno de los grupos OH^- y el oxígeno $O(1)$ (Figura 5), la distancia $O-H...O(1)$ en la jarosita resulta enton-

ces más favorable para el establecimiento de un puente de hidrógeno entre láminas octaédrico-tetraédricas de la estructura que en el caso de la alunita. La representación gráfica, según se ha indicado, se muestra en la figura 4 y 5.

En el caso de plumbojarosita y mercuriojarosita los átomos de Pb^{2+} y Hg^{2+} ocuparían solamente la mitad de las posiciones de los átomos de potasio, quedando la otra mitad de huecos vacíos.

BROPHY et al., 1962 realiza la determinación estructural de soluciones sólidas entre jarositas y alunitas sintéticas. En la estructura cristalina de alunita-jarosita existe una clara sustitución isomórfica de Al^{3+} por Fe^{3+} , perfectamente compatible dado el tamaño de tales iones: $r_{Al^{3+}} = 0.53 \text{ \AA}$ y $r_{Fe^{3+}} = 0.65 \text{ \AA}$. Existen también sustituciones isomórficas entre los cationes monovalentes como: K^+ y Na^+ , H_3O^+ , K^+ y Na^+ , Na^+ y H_3O^+ y H_3O^+ y Pb^{2+} (BROPHY et al., 1965 y MUMME et al., 1966).

Para KJLP, 1950, las sustituciones posibles se basan en los radios iónicos de los cationes; en las posiciones ocupadas por K^+ pueden entrar: Na^+ , K^+ , Rb^+ , Ag^+ , Pb^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Au^{2+} , Hg^{2+} y Ce^{3+} , en las posiciones del Fe^{3+} este puede sustituirse por: Al^{3+} , Cr^{3+} y Co^{3+} y en las posiciones que ocupa el S^{6+} este puede serlo por P^{5+} y As^{5+} .

Estas sustituciones isomórficas provocan una va-

riación en los parámetros cristalinos de las jarositas. Según BROPHY et al., 1962, las sustituciones entre cationes trivalentes, produce un efecto más acusado en el parámetro c_0 que en el a_0 , disminuyendo este último y aumentando c_0 a medida que aumenta la cantidad de hierro. Para la serie alunita-natroalunita, PARKER, 1962, propone que la sustitución isomórfica entre los cationes monovalentes K^+ por Na^+ no afecta al parámetro a_0 , mientras que c_0 disminuye considerablemente, siendo para BROPHY et al., 1965, esta disminución no lineal.

HRYNKIEWCZ et al., 1965, en base a la fórmula $AB_3(XO_4)_2(OH)_6$ propone los siguientes cationes sensibles de sustituciones: $A = K^+, Na^+, Ag^+, Rb^+, Tl^+, H_3O^+, NH^+, Pb^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Cu^{2+}$ y Ca^{3+} , $B = Fe^{3+}$ o Al^{3+} y $X = S^{6+}, P^{5+}, As^{5+}$ y Si^{4+} , donde las sustituciones entre los cationes A produciría cambios en el parámetro c_0 , y las sustituciones entre los cationes B cambios en a_0 .

LECLERC, 1980, detecta en una plumbojarosita sustituciones isomórficas de Cu^{2+} por Fe^{3+} , con una fórmula: $M_w(H_3O)_x(Fe_yCu_z)(SO_4)_2(OH)_6$, donde $M = Pb^{2+}$, $w = 0.62$, $x =$ desconocido, $y = 2.36$ y $z = 0.58$.

1.4. Jarositas sintéticas

En el laboratorio se han obtenido compuestos de este tipo desde hace ya muchos años, y más recientemente, unas fases no existentes en la naturaleza como minerales, correspondientes a los cationes Hg^{2+} (MUMME et al., 1966; DJTRIZAC et al., 1976; DJTRIZAC et al., 1975), Rb^+ (DJTRIZAC et al., 1975) y Tl^+ (DJTRIZAC et al., 1975).

Los métodos descritos en la bibliografía para la síntesis de estos materiales son esencialmente los mismos.

La natrojarosita se obtiene a partir de soluciones diluidas de Na_2SO_4 y $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, en medio sulfúrico, calentando a 95 °C durante varias horas (DJTRIZAC et al., 1976) y con soluciones de sulfato férrico 1, 2 y 3N que se hidrolizan con NaOH de la misma normalidad, calentando a 120 °C durante 15 días (LOPEZ-ANDRES et al., 1984).

La jarosita se obtiene con soluciones de K_2SO_4 y $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (FAIRCHILD, 1933; BROPHY, 1962; BROPHY et al., 1965 y DJTRIZAC et al., 1976), ó con soluciones de KNO_3 y $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (DJTRIZAC et al., 1976), en ambos casos en medio ácido calentando a reflujo durante tres o cuatro días.

Rubidio, Talio y amoniojarosita se sintetizan de forma similar a las anteriores cambiando la naturaleza del sulfato metálico de partida (FAIRCHILD, 1933;

BROPHY et al., 1965; DJTRIZAC et al., 1975; DJTRIZAC et al., 1976). La argentojarosita se realiza a partir del sulfato de plata y el sulfato férrico en medio sulfúrico (MAY, 1973; DJTRIZAC et al., 1975 y DJTRIZAC et al., 1976).

La hidroniojarosita se ha obtenido mediante hidrólisis espontánea de soluciones de sulfato férrico relativamente diluídas, a temperaturas del orden de 140 °C en autoclave (POSNJAK et al., 1922; MOSS, 1957; VAN TASSEL, 1957; MUMME et al., 1966 y DJTRIZAC et al., 1976) y por hidrólisis del sulfato férrico 1, 2 y 3N con hidróxido de litio (PARADA et al., 1983).

En la síntesis de plumbo y mercuriojarosita se requiere el empleo de técnicas más sofisticadas como la "adición lenta", donde es un factor muy importante la agitación, se emplean los nitratos metálicos correspondientes, dada la gran insolubilidad de los sulfatos (DJTRIZAC et al., 1976; DJTRIZAC et al., 1980 y DJTRIZAC et al., 1981). FAIRCHILD, 1933 sintetiza plumbojarosita a partir de soluciones de sulfato férrico, ácido sulfúrico y cloruro de plomo, MUMME et al., 1966 y DJTRIZAC et al., 1980, sintetizan esta misma fase a partir de soluciones de sulfato férrico y sulfato de plomo en autoclave a temperaturas comprendidas entre 100 y 190 °C.

A partir de los datos de estas fases sintéticas existen datos sobre soluciones sólidas entre algunas de dichas fases. BROPHY et al., 1962, estudia la solu-

ción sólida existente entre alunita y jarosita, encontrando variaciones en los parámetros de la celdilla unidad, pero son más acusadas estas variaciones en el parámetro a . BROPHY et al., 1965, considera a las jarositas como miembros de una solución sólida donde los miembros principales serían: jarosita, natrojarosita e hidroniojarosita, esto lo encuentra tanto en jarositas sintéticas como en naturales. BROWN, 1970, estudia la serie de solución sólida entre potasio e hidronio. Para DJTRIZAC, 1983, existirían soluciones sólidas completas entre las jarositas alcalinas: K-Na, Na-NH₄ y K-NH₄ y K-Rb.

JAMBOR et al., 1983, encuentran dichas soluciones entre plumbojarosita y beaverita $PbCuFe_2(SO_4)_2(OH)_6$.

Los trabajos más recientes sobre jarositas se refieren a su precipitación en los procesos hidrometalúrgicos pudiendo incorporar en su estructura cationes extraños: Zn, Cu, etc. En estos trabajos (DJTRIZAC, 1981; DJTRIZAC et al., 1984), se indica que dichos cationes divalentes sustituyen al Fe^{3+} antes que el catión monovalente. Dicha presencia se ha detectado, la mayoría de las veces, en plumbojarositas; el porcentaje máximo de cobre determinado ha sido de 0.21% en jarositas, pudiendo llegar hasta el 0.5% en presencia de plomo, posiblemente por compensación de cargas: $Na^+ + Fe^{3+} = Pb^{2+} + Cu^{2+}$. El resto de los metales divalentes entrarían en la red en menor proporción,

según se indica en la tabla siguiente:

Metal (M)	Solución 1M-MCl ₂	Solución 2M-MCl ₂
Cu	0.17	0.21
Ni	0.03	0.08
Co	0.06	0.13
Zn	0.02	0.02
Cd	0.02	0.02

Por último, cabe destacar, que gracias al metabolismo de ciertos microorganismos (*Thiobacillus ferrooxidans*) también se producen materiales jarosínicos. El catión monovalente en este caso es Na⁺, K⁺ y/o NH₄⁺ existente en las aguas de lixiviación procedentes de áreas con gossans (IVARSON, 1973; IVARSON et al., 1979; CAMPA et al., 1984).

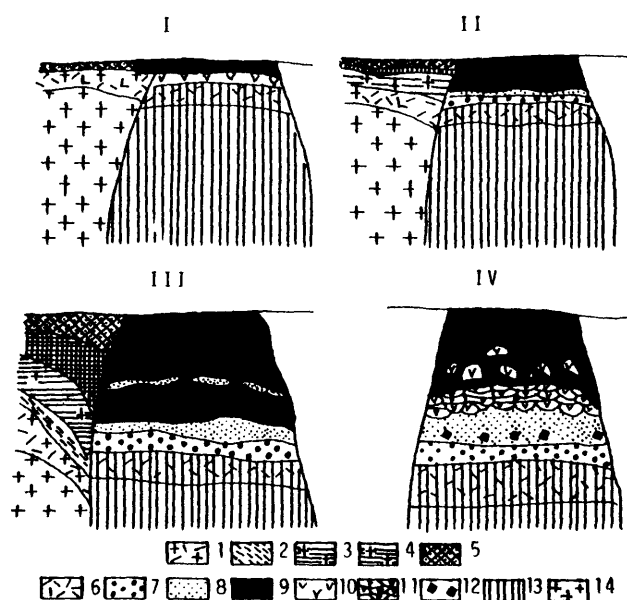


Fig. 1.- Influencia de las condiciones climáticas sobre la formación de la zona de oxidación en un criadero pirítico: I.- Clima frío (suelo de congelación perpetua); II.- Clima húmedo moderado; III.- Clima cálido húmedo; IV.- Clima semidesértico seco.

Zonas de la corteza de meteorización: 1.- de desintegración; 2.- de sericitas e hidrómicas; 3.- de hidroplicas; 4.- de caolinita; 5.- de ocre; 6.- de desintegración y cementación; 7.- de material movedizo de sulfuros; 8.- de material movedizo de baritina; 9.- de limonitas; 10.- de sulfatos; 11.- jarositas; 12.- halógenos; 13.- pirita y 14.- albitófidós.

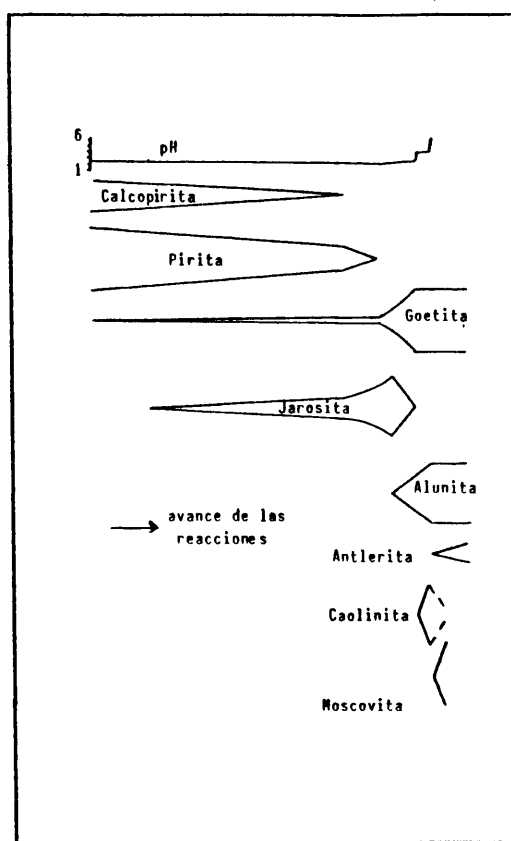


Fig. 2.- Paragénesis calculada mostrando las relativas proporciones de minerales que reaccionan y los cambios en el pH de la solución durante la alteración de un pórfido cupríptico (25°C y $O_2 = 10^{-0.6}$ atm.). K.W. BLADH (1982).

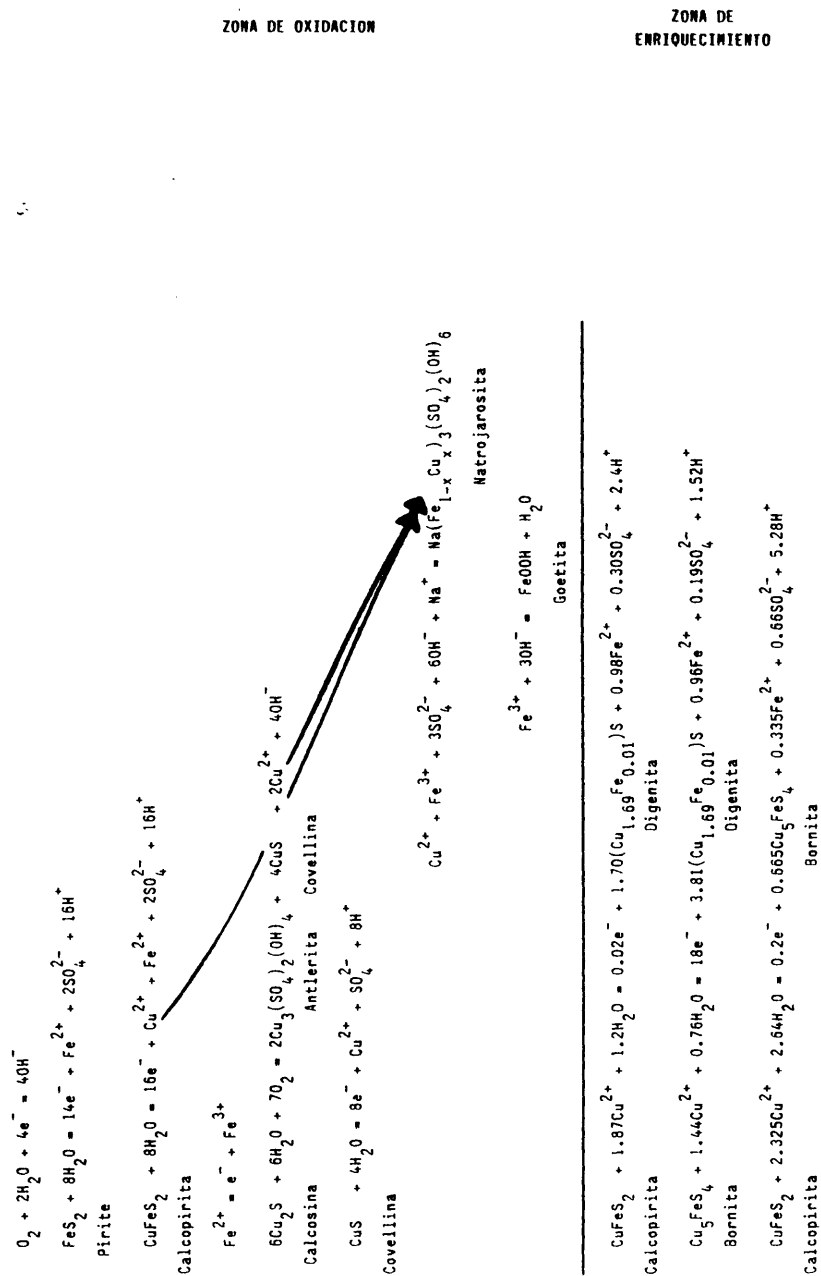


Figura 3.- Reacciones químicas producidas en la zona de alteración supergénica de depósitos de pirita-calcopirita.

Tabla 1.- Constantes cristalográficas de jarositas sintéticas. DJTRIZAC et al., 1976.

	$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$D_{\text{calc.}} (\text{g.cm}^{-3})$
H_3O^+	7.35	16.99	3.01
Na^+	7.33	16.70	3.11
K^+	7.34	17.12	3.15
Rb^+	7.32	17.36	3.38
Ag^+	7.34	17.55	3.67
NH_4^+	7.33	17.37	2.90
Tl^+	7.33	17.42	4.10
Pb^{2+}	7.34	33.85	3.57
Ag^{2+}	7.36	33.14	3.61

Tabla 2.- Datos cristalográficos de alunitas y jarositas. HENDRICKS, 1937.

Mineral	a	c	D _{calc.}	D _{obs.}
Alunita	6.96	17.35	2.80	2.75
Jarosita	7.20	17.00	3.24	3.26
Argentojarosita (*)	7.22	16.40	3.80	-
Natrojarosita	7.18	16.30	3.29	3.2
Amoniojarosita	7.20	17.00	3.09	-
Plumbojarosita	7.20	33.60	3.71	3.67
Hidroniojarosita (*)	7.16	16.90	-	-

* sintéticos

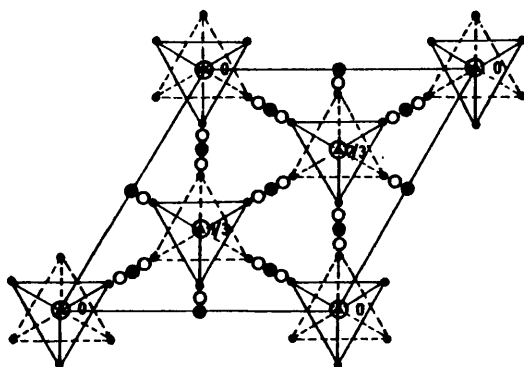


Fig. 4.- Proyección de la estructura de jarosita en (001).

⊙ K^+ , S_6^- y O^{2-} , con los K en la posiciones indicadas.

• O^{2-} de SO_4 .

● OH^- .

○ Fe^{3+} .

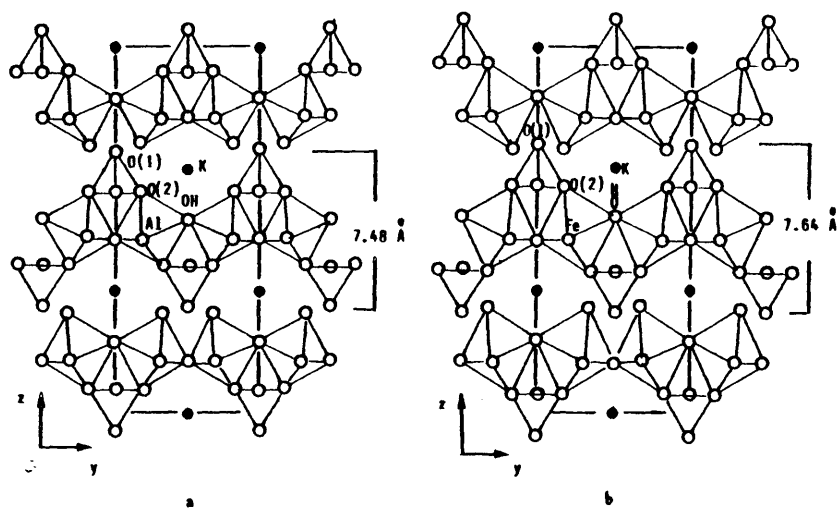


Fig. 5.- Estructura de alunita (a) y jarosita (b) mostrando la diferente interpenetración entre las capas T-O-T. (Según MENCHETTI et al., 1976).

2. METODOLOGIA.

2.1. Método General de síntesis.

2.2. Identificación.

2.3. Estudio de propiedades magnéticas.

2.4. Descomposición térmica.

2.1. Método general de síntesis.

2.1.1. Obtención de jarositas de Na^+ , NH_4^+ y Ag^+ .

Los métodos habituales para la obtención de natrojarosita y amoniojarosita están perfectamente descritos en la bibliografía (SMITH et al., 1973), (DUTRIZAC et al., 1976), (OHYABU et al., 1981), de forma muy concreta consiste en: la hidrólisis del sulfato férrico con los sulfatos alcalinos correspondientes, sodio y amonio.

Nosotros hemos utilizado un método diferente que consiste en una hidrólisis rápida, partiendo de la sal del metal que en el caso concreto que nos ocupa sería sulfato férrico, se agrega como agente hidrolizante hidróxido sódico o amónico dependiendo del compuesto de que se trate, de la misma concentración que la sal pero agregado en cantidad insuficiente para evitar la precipitación del hidróxido férrico. Los porcentajes de agente hidrolizante se han elegido previo estudio de la curva de hidrólisis correspondiente.

La medida de los pH se realizó en un pH-metro Orion Research, modelo 601 I digital IONALYZER, con electrodo combinado y un error en la medida de ± 0.01 .

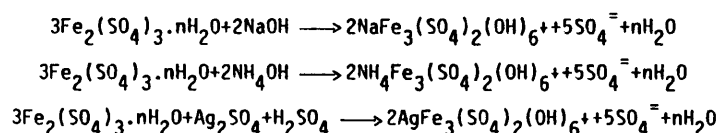
En el caso de la obtención de argentojarosita se ha seguido el procedimiento que marca la bibliografía (MAY et al., 1973), (DUTRIZAC et al., 1976), ya

que hemos considerado que es un método simple y bien definido y por supuesto mucho más económico que el que hubieramos seguido nosotros, consistente en la precipitación parcial del sulfato férrico con óxido de plata húmedo.

Las concentraciones empleadas para las diferentes reacciones variaron de unos casos a otros, en la síntesis de natrojarosita se utilizaron concentraciones 1,2 y 3N en sal. Para la obtención de amoniojarosita se emplearon concentraciones que variaron entre 0.1 y 3N.

La argentojarosita se precipitó utilizando soluciones de sulfato férrico próximas a 1N y variando las concentraciones de sulfato de plata entre 1 y 20 g/l.

Las reacciones que tienen lugar en los tres casos descritos, para la obtención de las jarositas mencionadas, son las que a continuación se detallan:



Los precipitados recién obtenidos son amorfos y el tamaño del cristal hay que hacerlo crecer para que difracten a los rayos-X, para lo cual hay que recurrir al proceso de envejecimiento, que en nuestro caso se ha realizado a 120 °C de temperatura durante 15 días en tubo cerrado.

Transcurrido el tiempo de envejecimiento, los sólidos se separaron de sus aguas madres mediante centrifugación, se lavaron con agua destilada, alcohol etílico de 96° y acetona, secándose a vacío en un desecador sobre P_2O_5 .

2.1.2. Obtención de natrojarosita con Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} y Co^{2+} .

El procedimiento utilizado para la síntesis de natrojarosita con cada uno de los cationes indicados anteriormente ha sido análogo al seguido para natrojarosita, salvo que se ha agregado en cada caso concreto los sulfatos de los metales ya indicados de concentración idéntica a la del sulfato de hierro. La única diferencia es que sólo se ha utilizado una concentración y es 1N.

Los reactivos empleados han sido de calidad analítica.

Con objeto de encontrar los rangos de formación de las natrojarositas dobles se han realizado las correspondientes curvas de hidrólisis. Se hicieron unos primeros ensayos con diferentes relaciones de hierro y metal divalente, situación que se expresa claramente en la figura 6, a la vista del hábito de las curvas se han elegido dos proporciones generales de M^{2+}/Fe^{3+} que son 1 y 3:2.

El envejecimiento de los productos de hidrólisis se realizó en tubo cerrado a diferentes temperatu-

ras y tiempos de envejecimiento según se indica en la tabla 3.

Como nota aclaratoria se indica que a todas las series envejecidas se les ha aplicado todos y cada uno de los tratamientos especificados en la tabla 3.

La separación del precipitado de las aguas madres transcurrido el tiempo de envejecimiento se ha realizado en todos los casos de forma análoga a como se indicó en el caso de jarositas simples.

2.2. *Identificación.*

Las técnicas empleadas para la identificación y estudio de los precipitados aislados fueron: difracción de rayos-X, microscopía electrónica, espectroscopía IR y análisis químico.

2.2.1. *Difracción de rayos-X.*

Los difractogramas de las muestras se registraron utilizando un generador Siemens Kristalloflex 810 y un goniómetro D-500, provisto de monocromador de grafito, con radiación K_{α} de cobre ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$). La velocidad fue de $2^{\circ}/\text{min}$.

Para realizar el cálculo de las constantes cristalográficas es necesario la lectura de los diagramas con la mayor precisión posible, para ello se ha utilizado un goniómetro Siemens D-501 controlado por un computador DACO-MP V2, con una velocidad de barrido

aproximadamente de 0.5°/min. (1°/100 sg.), un tamaño de paso de 0.02 y un tiempo de conteo de 2 segundos por cada incremento.

Para el refinamiento de los parámetros cristalográficos se ha realizado el de natrojarosita a pesar de ser un compuesto bien conocido en la bibliografía, pero al haber obtenido un diagrama ligeramente distinto y tener que compararlo con los de natrojarositas dobles, hemos pensado que sería conveniente utilizar una única referencia.

Se han refinado los parámetros de las natrojarositas dobles: Cu, Zn, Ni y Co. En todos los casos se han asignado los índices de Miller de estos compuestos a partir de los datos de ASTM para natrojarosita sintética (DJTRIZAC et al., 1976).

A partir de las reflexiones 001 se ha determinado el parámetro "c" y a partir de las reflexiones hh0 el parámetro "a". Se han obtenido ambas constantes con la expresión que los determina a partir de los índices (hkl) y de los espaciados (d_0) para cristales hexagonales (AMIGO et al., 1981).

$$1/d^2 = 4/3a^2(h^2+hk+k^2) + 1/c^2(l^2)$$

A efectos de valorar la desviación entre los valores de d_{hkl} en los diagramas obtenidos y los d_{hkl} de la ficha ASTM correspondiente se ha determinado en

todos los casos el error relativo:

$$\Delta \% = \frac{d_{hkl}^{ASTM} - d_{hkl}^{obs}}{d_{hkl}^{ASTM}} \times 100$$

Para el refinamiento de los parámetros, así como de los espaciados y el cálculo del volúmen de la celdilla y de las desviaciones standard se ha empleado el método de mínimos cuadrados, utilizando el programa X-ray L-SUCRE. A partir de estos datos se ha calculado la densidad de la celda elemental (D_x).

2.2.2. Análisis químico.

Sulfatos: se realizó mediante procedimiento gravimétrico (BERMEJO, 1963). Se pesan 0.5 g de muestra, previamente secada en estufa a 110 °C. Se disuelve en ácido clorhídrico concentrado y se lleva a un volúmen de 200 cc., añadiendo 1 cc. de HCl concentrado. La disolución se calienta hasta ebullición, añadiendo entonces gota a gota solución de BaCl al 5% hasta la precipitación completa de los sulfatos, decantar durante una hora, al estar el líquido sobrenadante claro se filtra, calcinando a 700 °C.

Cationes: se ha utilizado espectrometría de absorción atómica, utilizando un espectrotómetro Philips Pye-Unicam mod. SP-9, con llama de aire-acetileno, con un flujo de 19 a 22 l/min., salvo para el

níquel que osciló entre 18 y 20 l/min.

Fe^{3+} : λ de la línea principal = 248.3 nm.

Rendija 0.2-0.5 nm.

Sensibilidad, entre 0.6 y 12 ppm.

Na^+ : λ de la línea principal = 589.0 nm.

Rendija 0.2-0.5 nm.

Sensibilidad, entre 0.05 y 1 ppm.

Cu^{2+} : λ de la línea principal = 324.8 nm.

Rendija 0.2-0.5 nm.

Sensibilidad, entre 0.35 y 7 ppm.

Zn^{2+} : λ de la línea principal = 213.9 nm.

Rendija 0.2-0.5 nm.

Sensibilidad, entre 0.1 y 2 ppm.

Ni^{2+} : λ de la línea principal = 232.0 nm.

Rendija 0.2 nm.

Sensibilidad, entre 0.6 y 12 ppm.

Co^{2+} : λ de la línea principal = 240.7 nm.

Rendija 0.2 nm.

Sensibilidad, entre 0.5 y 10 ppm.

El análisis del ión amonio se determinó mediante el método volumétrico con formaldehído (KOLTHOFF et al., 1966). Se pesa 1 gramo de muestra y se disuelve en HCl diluido, neutralizando a continuación con

NaOH 0.1N. A esta solución se añaden 25 ml de formaldehído al 40%, a la que se ha añadido previamente unas gotas de fenolftaleína. La solución resultante se valora con NaOH 0.15N hasta viraje del indicador.

2.2.3. Microscopía electrónica y difracción de electrones

El empleo de estas técnicas ha tenido como objeto la comprobación de que existan o no fases cristalinas únicas, ya que es posible que en algunos casos aparezcan dos o más fases, alguna de ellas con un tamaño de partícula tan pequeño o en proporción tan insuficiente que impida su detección por difracción de rayos X.

Se han realizado observaciones morfológicas de todas las muestras y en los casos necesarios, difracción de electrones, para identificar las fases observadas.

Se ha empleado un microscopio electrónico Siemens Elmiskop 102, cuyos aumentos electroópticos están comprendidos entre 200 y 500.000, pudiendo llegar hasta 1.000.000 modificando la intensidad de la lente objetivo, siendo su resolución de 0.2nm entre planos.

Para el examen de muestras se han realizado dispersiones de las mismas en alcohol butílico normal, disgregándolas en baño de ultrasonido.

2.2.4. Espectroscopía IR.

Los espectros de IR de todos los sólidos se registraron en un espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo 325, cuyo recorrido es de $4000-200\text{ cm}^{-1}$, utilizando pastillas de KBr, dispersando alrededor de 2 mg de muestra en 200 mg de KBr aproximadamente.

Para realizar un estudio más profundo de las jarositas sintetizadas (Na^+ , NH_4^+ y Ag^+), y estudiar la influencia de la sustitución isomórfica de Fe^{3+} por cationes divalentes (Cu, Zn, Ni y Co), se obtuvieron espectros de IR en un espectrofotómetro FT IR Nicolet 60 SX, entre $4000-400\text{ cm}^{-1}$ utilizando pastillas de KBr, dispersando exactamente 3 mg de muestra en 100 g de bromuro potásico, la resolución en esta zona es $\pm 1.0\text{ cm}^{-1}$.

En la zona baja del espectro, entre 400 y 100 cm^{-1} se utilizaron pastillas de polietileno, siendo la resolución en esta zona de $\pm 2.0\text{ cm}^{-1}$.

2.3. Estudio de propiedades magnéticas.

La susceptibilidad magnética (χ_m) se midió según el método de Gouy a temperaturas comprendidas entre la ambiente y 77 K.

Se ha utilizado un sistema formado por un electroimán Bruker BM4, una microbalanza electrónica Sartorius 4411, con un error de $\pm 1 \times 10^{-5}$, y un criostato

Leybold-Herauss VNK 3-300 para controlar, regular y mantener la temperatura.

Para cada temperaturase han realizado once medidas a campo magnético creciente entre 4.1 y 100 Kgauss, utilizando como sustancia patrón $\text{Mg}(\text{Co}(\text{SCN})_4)$.

La susceptibilidad magnética molar, x_m , se ha calculado a partir de los valores medios de x_g multiplicándolos por el peso molecular correspondiente a un ión-gramo de Fe^{3+} . Posteriormente se ha realizado la corrección diamagnética, x_d mediante la ecuación:

$$x_m' = x_m - x_d \quad (1)$$

tomando para los valores de x_d los datos dados por O'CONNOR, 1982, y que aparecen recogidos en la tabla 4.

El cálculo del momento magnético efectivo para cada temperatura se ha realizado mediante la ecuación de Curie-Weiss:

$$x_{\text{eff}}' = 2.84 \sqrt{x_m' \cdot T} \quad (2)$$

La constante de Weiss, θ , se ha calculado a partir de la ecuación:

$$x_m'^{-1} = A + B\theta \quad (3)$$

por extrapolación y $= 0$ de la recta obtenida al representar gráficamente $x_m'^{-1}$ frente a T .

Aplicando la ecuación de Curie-Weiss se obtiene el momento magnético medio por ión-gramo de

hierro en magnetones Bohr.

$$\mu'_{\text{eff}} = 2.84 \sqrt{\chi_m (T - \theta)} \quad (4)$$

El número de electrones desapareados, n , se calcula mediante la ecuación:

$$\mu'_{\text{eff}} = \sqrt{n(n+2)} \quad (5)$$

2.4. Descomposición térmica.

El estudio del comportamiento térmico de estos compuestos se ha realizado mediante TG, DTG y DTA, utilizando un equipo ATS de la casa STANTON modelo STA-781 con crisoles de Platino-Rodio y alúmina calcinada como muestra de referencia. La masa aproximada de muestra en todos los casos oscila alrededor de 13.5 mg.

La velocidad de calentamiento fue de 10° y 2°C/min., en corriente de aire, con un flujo de 50 ml/min, siendo la temperatura final de los procesos 850 °C.

Los diferentes productos obtenidos en la descomposición se han estudiado mediante difracción de rayos-X, espectroscopía IR y análisis químico.

El análisis de los residuos mediante difracción de rayos-X se ha realizado en un generador Siemens K-700, con cámaras cilíndricas de 5730 mm. de diámetro, con un montaje tipo Straumanis. Esta técnica ha tenido que ser seguida debido a la pequeña cantidad de mues-

tra obtenida en el proceso.

Los roentgendiagramas se realizaron mediante exposición de las muestras a radiación K_{α} de cobalto ($\lambda = 1.788890 \text{ \AA}$), con filtro de hierro .

También se ha realizado la descomposición de los compuestos en una cámara de rayos X de alta temperatura, Anton Paar HTK 10, montada en un equipo de difracción de rayos X, Philips PW 1310. Las muestras se depositan en un portamuestras de platino soportado sobre una lámina de tántalo. La temperatura se mide con un termopar de Platino- Rodio colocado en el centro del portamuestras de platino. El vacío utilizado se mantiene entre 10^{-2} y 10^{-3} mm Hg a lo largo de las experiencias.

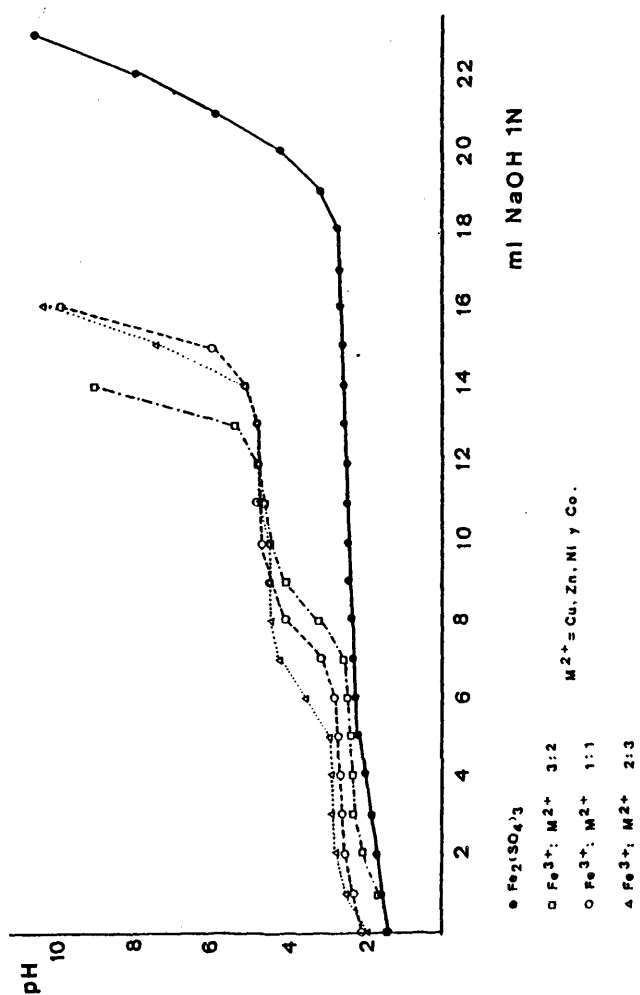


Fig. 6.- Curvas de hidrólisis generales para la síntesis de natrojarosita en presencia de metales divalentes (Cu, Zn, Ni y Co).

Tabla 3.- Temperaturas y tiempos de envejecimiento utilizados en la síntesis de compuestos tipo jarosita.

TEMPERATURA (°C)	TIEMPO (semanas)
ambiente	12
60	4
60*	3
90*	3
120*	2

* Tubo cerrado

Tabla 4.- Valores de corrección diamagnética (χ_d) en umcg/mol.

Fe^{3+}	-10×10^{-6}
Cu^{2+}	-11×10^{-6}
Zn^{2+}	-10×10^{-6}
Ni^{2+}	-12×10^{-6}
Co^{2+}	-12×10^{-6}
OH^-	-12×10^{-6}
SO_4^{2-}	-40×10^{-6}
Na^+	-5×10^{-6}
NH_3^+	-11.5×10^{-6}
Ag^+	-21×10^{-6}

3. RESULTADOS Y DISCUSION.

3.1. Natrojarosita.

3.2. Argentojarosita.

3.3. Amoniojarosita.

3.4. Sistema $[SO_4^{2-}-Fe^{3+}-Cu^{2+}-Na^+-H_2O]$

3.5. Sistema $[SO_4^{2-}-Fe^{3+}-Zn^{2+}-Na^+-H_2O]$

3.6. Sistema $[SO_4^{2-}-Fe^{3+}-Ni^{2+}-Na^+-H_2O]$

3.7. Sistema $[SO_4^{2-}-Fe^{3+}-Co^{2+}-Na^+-H_2O]$

3.8. Propiedades magnéticas de natrojarositas con metales divalentes.

3.9. Estudio mediante espectroscopía IR.

3.1. *Natrojarosita.*

3.1.1. *Síntesis e identificación.*

Se ha obtenido a partir de soluciones de sulfato férrico 1, 2 y 3N a las que se añadieron cantidades de NaOH de la misma concentración que la de la sal férrica, en proporciones que variaron entre 5 y 41%, en tubo cerrado a 120 °C durante 15 días.

Previamente se realizaron las curvas de hidrólisis para las tres concentraciones estudiadas, observándose que al aumentar la concentración aumentaba ligeramente el margen de estabilidad de natrojarosita, por lo que se emplearon para todas las concentraciones las mismas proporciones de NaOH en la síntesis. En la figura 7 se muestran las curvas de hidrólisis correspondientes a las concentraciones mencionadas.

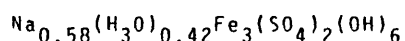
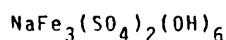
Los resultados de las siete experiencias realizadas para cada una de las tres series, se indican en las tablas 5, 6 y 7, donde se recogen los porcentajes de álcali utilizados, análisis químicos, fórmulas calculadas a partir de dichos porcentajes y tanto por ciento de sustitución isomórfica de H_3O^+ por Na^+ .

Estudiados los datos analíticos de las tres series, correspondientes a los porcentajes de ión H_3O^+ podemos observar que cuando la concentración es 1N y la cantidad de álcali añadido es de 39%, el tanto por ciento del ión H_3O^+ se puede considerar dentro

del error experimental y por tanto en ese término se obtiene natrojarosita sin sustitución isomórfica.

Cuando la concentración es 2N la situación anteriormente indicada se da con el 33 y 39% de álcali añadido y por tanto en estos términos podemos considerar que tenemos natrojarosita y, para terminar, cuando la concentración es 3N se obtiene esta fase en los mismos márgenes que para la concentración 2N.

En la tabla 8 se recogen los espacios observados (d_o) junto con los calculados (d_c), las intensidades relativas (I/I_o), los índices de Miller (hkl), así como el error relativo ($\Delta\%$) correspondientes a cada espaciado, todos estos datos son de los dos sólidos extremos de la serie de natrojarositas obtenidas:



estos datos se comparan con los datos por ASTM (DJTRIZAC et al., 1976) para natrojarositas.

Con objeto de estudiar la influencia de la sustitución isomórfica de H_3O^+ por Na^+ en la estructura de este tipo de compuestos se realizó el refinamiento de los parámetros cristalinos.

En la tabla 9 se resumen los valores de los parámetros dados por la bibliografía para natrojarositas sintéticas y naturales.

Los resultados del refinamiento de parámetros, la relación c/a, el volúmen por celdilla unidad y la densidad calculada a partir de estos datos se recogen en la tabla 10.

En la figura 8 se muestra la micrografía correspondiente a una de estas experiencias: $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, ya que todas tienen morfologías similares.

3.1.2. Descomposición térmica.

El estudio del comportamiento térmico se realizó de una fase virtualmente pura, correspondiente al extremo $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$. Las curvas de TG, DTG y DTA realizadas a una velocidad de calentamiento de $2^\circ/\text{min}$. correspondientes a esta fase, se muestran en la figura 9.

El estudio de la descomposición de este producto por análisis térmico diferencial, DTA, transcurre en cuatro etapas; los diagramas de difracción de rayos-X obtenidos después de los correspondientes procesos que en la descomposición tienen lugar, y de acuerdo con las pérdidas de masa, permiten proponer el esquema de descomposición que aparece en la tabla 11.

En la curva de DTG se observan tres máximos a temperaturas: 486° , 770° y 815°C . En la curva de DTA los máximos endotérmicos se sitúan a 475° , 760° y 800° y el exotérmico a 710° .

El residuo obtenido después del primer pico endotérmico a 525° identificado por difracción de rayos-X como una mezcla de fases, $\text{NaFe}(\text{SO}_4)_2$ (BERNARD et al., 1966) y $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (SCHRADER et al., 1963), como se muestra en la tabla 12.

El segundo proceso es de tipo exotérmico y corresponde a una transición de fase del óxido de hierro, que pasa de la forma ϵ a la α , confirmándose este hecho mediante difracción de rayos-X.

El segundo pico endotérmico que se corresponde con la tercera etapa de la descomposición corresponde a la destrucción del sulfato mixto con formación de Na_2SO_4 y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, y por último la cuarta etapa también de tipo endotérmico corresponde a la volatilización del sulfato de sodio, obteniéndose como residuo final a 880°C $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

El $\text{FeNa}(\text{SO}_4)_2$ fue sintetizado por BERNARD et al., 1966, a partir de mezcla mecánica de ambas sales, en cantidades estequiométricas, sometiendo dicha mezcla a 540°C en horno durante 24 horas.

Nosotros hemos repetido la experiencia, coincidiendo los tres diagramas de difracción de rayos-X: el de Bernard, el obtenido a partir de la descomposición térmica de natrojarosita, el obtenido a partir de la descomposición térmica de natrojarosita, y el obtenido por nosotros al repetir la experiencia en el horno.

3.1.3. Propiedades magnéticas.

Se ha determinado la susceptibilidad magnética (χ) de natrojarosita mediante el método de Gouy a dos temperaturas: 300 y 206°K , tomando once medidas a campo magnético creciente, siendo los valores medios una vez realizada la corrección diamagnética de: 5.064×10^{-3} y 5.549×10^{-3} .

En la figura 10 se representa la inversa de di-

cha susceptibilidad frente a la temperatura, observándose a la vista de la gráfica la tendencia de la recta propia de compuestos antiferromagnéticos, como cabría esperar de los compuestos de hierro.

TAKANO et al., 1968, dan para jarosita, natro y amoniojarosita, unos datos conjuntos del momento magnético en magnetones Böhr por ión-gramo de hierro, un valor de $6.0 \pm 0.2 \mu_B$ y un valor de la temperatura de Weiss de -600 ± 100 °K.

En el presente trabajo se han obtenido valores similares, aunque ligeramente superiores. Se ha calculado el momento magnético en magnetones Böhr por ión-gramo de hierro (μ'_{eff}) y la temperatura de Weiss, estos datos para cada una de las temperaturas son los siguientes:

<u>T (°K)</u>	<u>μ_{eff}</u>	<u>μ'_{eff}</u>	$\theta = -774$ °K
300	3.50	6.62	
206	3.04	6.62	

3.1.4. *Discusión.*

Se ha ensayado un método alternativo de síntesis de natrojarosita, consistente en la hidrólisis del sulfato de hierro con sosa, utilizando como variables la normalidad de la sal y el porcentaje de álcali (pH de la disolución). La normalidad de la sal, en las concentraciones utilizadas, ha puesto de manifiesto que es independiente de la precipitación de dicho compuesto, por el contrario, el porcentaje de sosa en solución es crítico y aumenta el pH a medida que aumenta dicho porcentaje, hasta que deja de precipitar natrojarosita y precipita goetita que es la fase alternativa al progresar la hidrólisis a natrojarosita. Estos datos son consistentes con los que se dan en una zona de oxidación de yacimientos de sulfuros, ya que a partir de sulfato férrico se progresa hacia jarositas para terminar como productos finales de la alteración: óxidos e hidróxidos (goetita, limonita, hematites). (Ver 1.2.).

Se ha corroborado la existencia de sustitución isomórfica de ión hidronio por ión sodio, habiéndose llegado a sustituciones del orden del 42% de H_3O^+ por Na^+ ; en esta fase (natrojarosita) se ha presentado la dificultad de encontrar un compuesto sin sustitución isomórfica, lo que se ha logrado en las condiciones en que los porcentajes son más altos en NaOH (a partir de 33% en NaOH para soluciones 2 y 3N y con un 39% de NaOH para soluciones 1N de sal).

Esta fase, sintetizada como ya se ha citado, es un compuesto amarillo pulvulento, presentando una buena cristalización (figura 8), con un tamaño de grano medio del orden de 10.000 \AA de diámetro.

La morfología que presenta (ver figura 8), es característica de estos compuestos, ya que son caras con simetría aparentemente hexagonal, correspondiendo los cristales observados a secciones basales, como cabría de esperar, ya que estos compuestos presentan exfoliación imperfecta según la dirección (001).

En cuanto a la termolisis de natrojarosita pura, KJLP et al., 1950 y ALAIMO et al., 1975, encuentran como producto intermedio en la descomposición de esta fase, sulfato de hierro, sulfato de sodio y óxido de hierro. En nuestras condiciones experimentales (2 y $10^\circ\text{C}/\text{min.}$, en atmósfera de aire dinámico) se encuentra por primera vez, como producto de descomposición de natrojarosita, un sulfato doble de hierro y sodio junto con el óxido de hierro.

Las medidas de la susceptibilidad magnética ponen de manifiesto, como ya se esperaba, que se trata de compuestos antiferromagnéticos en fase paramagnética, con un momento magnético de $6.62 \mu_B$ y una temperatura de Weiss de -774°K , estando estos datos en buena concordancia con los dados por la bibliografía.

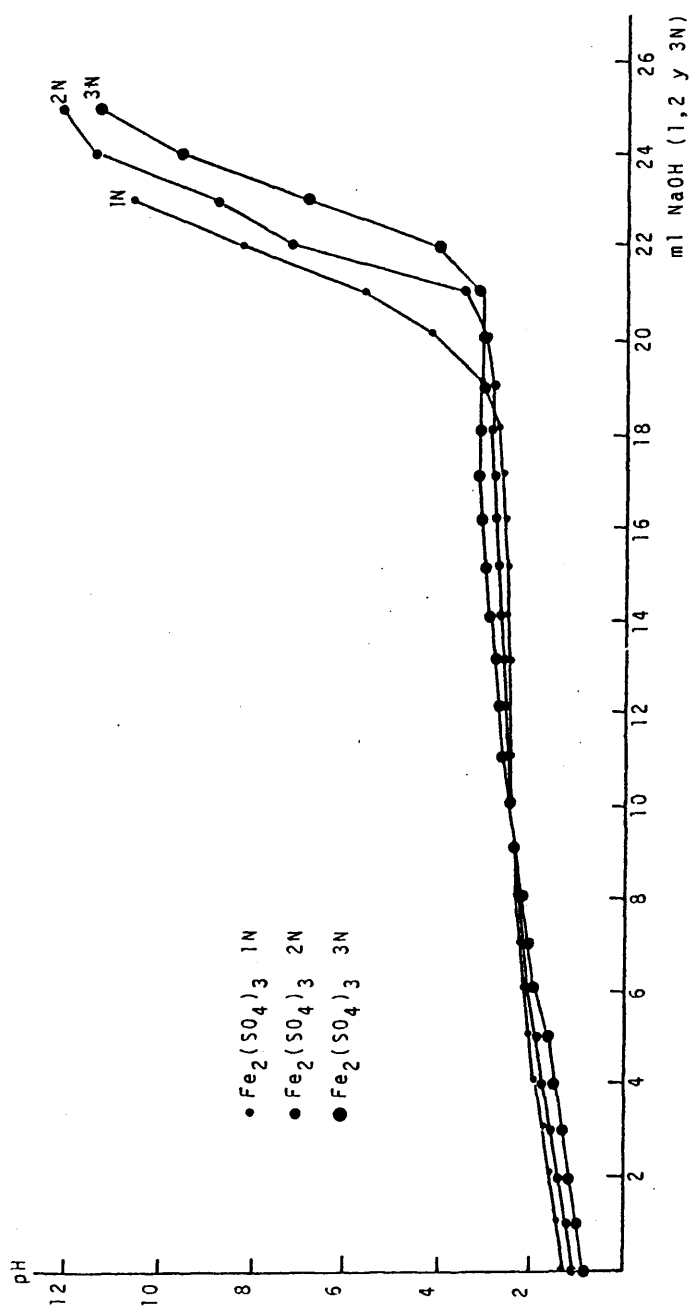


Fig. 7.- Curvas de hidrólisis de sulfato férrico 1,2 y 3N con NaOH 1,2 y 3N respectivamente.

Tabla 5.- Análisis químico y fórmulas de los compuestos obtenidos en la serie 1N.

%NaOH añadido	ANÁLISIS QUÍMICO					FORMULA	%SUSTITUCION ISOMORFICA H ₃ O ⁺ por Na ⁺
	%SO ₄ ⁼	%Fe ³⁺	%Na ⁺	%H ₃ O ⁺	%OH ⁻ *		
5	39.67	34.62	2.76	1.65	21.30	Na _{0.58} (H ₃ O) _{0.42} Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	42
9	39.61	34.60	2.90	1.53	21.36	Na _{0.61} (H ₃ O) _{0.39} Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	39
23	39.59	34.56	3.47	1.06	21.32	Na _{0.73} (H ₃ O) _{0.27} Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	27
28	39.58	34.38	3.88	1.05	21.11	Na _{0.82} (H ₃ O) _{0.18} Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	18
33	39.47	34.42	4.11	0.90	21.20	Na _{0.87} (H ₃ O) _{0.13} Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	13
39	39.41	34.23	4.51	0.20	21.65	NaFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	--
41	-	62.54	-	-	37.46	α-FeOOH	--

* Calculados por relación estequiométrica.

Tabla 6.- Análisis químicos y fórmulas de los compuestos obtenidos en la serie 2N.

ANÁLISIS QUÍMICO							%SUSTITUCION ISOMORFICA H ₃ O ⁺ por Na ⁺
%NaOH añadido	%SO ₄ ⁼	%Fe ³⁺	%Na ⁺	%H ₃ O ⁺	%OH ⁻ *	Fórmula	
5	39.68	34.53	2.90	1.53	21.36	Na _{0.61} (H ₃ O) _{0.39} Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	39
9	39.62	34.48	3.09	1.37	21.44	Na _{0.65} (H ₃ O) _{0.35} Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	35
23	39.57	34.42	3.80	0.78	21.43	Na _{0.80} (H ₃ O) _{0.20} Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	20
28	39.55	34.37	4.18	0.47	21.43	Na _{0.88} (H ₃ O) _{0.12} Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	12
33	39.42	34.26	4.51	-	21.62	NaFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	-
39	39.04	34.25	4.65	-	21.99	NaFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	-
41	-	62.70	-	-	37.30	α-FeOOH	-

* Calculados por relación estequiométrica.

Tabla 7.- Análisis químicos y fórmulas de los compuestos obtenidos en la serie 3N.

ANÁLISIS QUÍMICO						%SUSTITUCION ISOMORFICA H ₃ O ⁺ por Na ⁺	
%NaOH añadido	%SO ₄ ⁼	%Fe ³⁺	%Na ⁺	%H ₃ O ⁺	%OH ⁻ *		
5	39.72	34.38	3.14	1.33	21.43	Na _{0.66} (H ₃ O) _{0.34} Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	34
9	39.68	34.32	3.23	1.25	21.52	Na _{0.68} (H ₃ O) _{0.32} Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	32
23	39.57	34.30	3.94	0.66	21.53	Na _{0.83} (H ₃ O) _{0.17} Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	17
28	39.61	34.27	4.27	0.39	21.46	Na _{0.90} (H ₃ O) _{0.10} Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	10
33	39.52	34.25	4.46	0.23	21.54	NaFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	-
39	39.46	34.19	4.65	0.07	21.63	NaFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	-
41	-	62.65	-	-	37.35	α-FeOOH	-

* Calculados por relación estequiométrica.

Tabla 8 .- Espaciados observados (d_o) y calculados (d_c) de $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ y $\text{Na}_{0.58}(\text{H}_3\text{O})_{0.42}\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$.

NATROJAROSITA SYN ASTM 30-1203			$\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$				$\text{Na}_{0.58}(\text{H}_3\text{O})_{0.42}\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$			
hkl	$d_o(\text{\AA})$	I/I _o	$d_o(\text{\AA})$	$d_c(\text{\AA})$	I/I _o	%Δ	$d_o(\text{\AA})$	$d_c(\text{\AA})$	I/I _o	%Δ
101	5.94	30	5.93	5.918	17	0.2	5.93	5.940	10	0.20
003	5.57	40	5.54	5.541	23	0.5	5.59	5.596	24	0.3
012	5.06	90	5.04	5.037	82	0.4	5.04	5.065	60	0.4
110	3.66	30	3.65	3.657	14	0.2	3.66	3.667	7	0.0
104	3.49	20	3.47	3.474	14	0.6	3.51	3.502	6	0.5
021	3.12	90	3.11	3.111	79	0.3	3.11	3.120	78	0.3
113	3.06	100	3.05	3.052	100	0.3	3.07	3.067	100	0.3
202	2.960	20	2.967	2.9592	11	0.2	2.969	2.9700	10	0.3
015				2.9436				2.9685		
006	2.783	30	2.779	2.7704	37	0.1	2.791	2.7982	13	0.3
024	2.527	30	2.529	2.5187	23	0.08	2.541	2.5324	13	0.5
122	2.308	10	-	-	-	-	-	-	-	-
107	2.236	50	2.220	2.2235	31	0.7	-	-	-	0.7
303	1.979	50	1.973	1.9728	47	0.3	1.980	1.9800	20	0.05
027	1.909	30	1.900	1.8998	14	0.5	1.922	1.9139	9	0.7
009	1.857	10	-	-	-	-	-	-	-	-
220	1.834	50	1.830	1.8283	40	0.2	1.832	1.8334	28	0.1
208				1.7372				1.7422		
223	1.743	20	1.737	1.7362	14	0.4	1.743	1.7508	7	0.0
312	1.724	20	1.718	1.7186	10	0.3	1.723	1.7239	7	0.06
217	1.693	5	-	-	-	-	-	-	-	-
119	1.657	5	-	-	-	-	-	-	-	-
134	1.623	20	-	-	-	-	-	-	-	-
401				1.5762				1.5807		
128	1.578	20	1.575	1.5691	15	0.2	1.581	1.5799	6	0.2
042				1.5554				1.5601		
315	1.560	20	1.554	1.5531	8	0.4	1.561	1.5598	12	0.06
226	1.532	30	1.527	1.5259	15	0.3	1.538	1.5335	12	0.4
404	1.484	10	-	-	-	-	-	-	-	-
0210				1.4718				1.4842		
0111	1.479	40	1.471	1.4698	15	0.5	1.492	1.4840	15	0.8

Tabla 9.- Valores de los parámetros cristalinos dados en la bibliografía para natrojarositas.

Referencia	Composición	a(Å)	c(Å)	c/a	D _x (g/cm ³)	
					calc.	obs.
HENDRICKS, 1937	NaFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	7.18	16.30	2.27	3.29	3.2
BROPHY et al, 1965	(Na _{0.83} (H ₃ O) _{0.17}) ₃ Fe ₉ (SO ₄) ₆ (OH) ₁₈	7.322(4)	16.626(2)	2.271	-	-
ALAIMO, 1975	NaFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	7.315	16.604(3)	2.270	-	-
MENCHETTI et al, 1976	Na-Jarosita	7.327(2)	16.634(5)	-	-	-
DUTRIZAC et al, 1976	NaFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	7.329(2)	16.703(4)	-	3.11	2.94

Tabla 10.- Constantes reticulares de NaFe₃(SO₄)₂(OH)₆ y Na_{0.58}(H₃O)_{0.42}Fe₃(SO₄)₂(OH)₆.

Composición	a(Å)	c(Å)	V(Å ³)	c/a	D _x (g/cm ³)
NaFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	7.313(2)	16.662(6)	769.9(4)	2.278	3.14
Na _{0.58} (H ₃ O) _{0.42} Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	7.333(2)	16.79 (1)	781.9(7)	2.290	3.09



Fig. 8.- Micrografías de natrojarosita mostrando la morfología característica de esta fase. Aumentos = 30×10^3 .

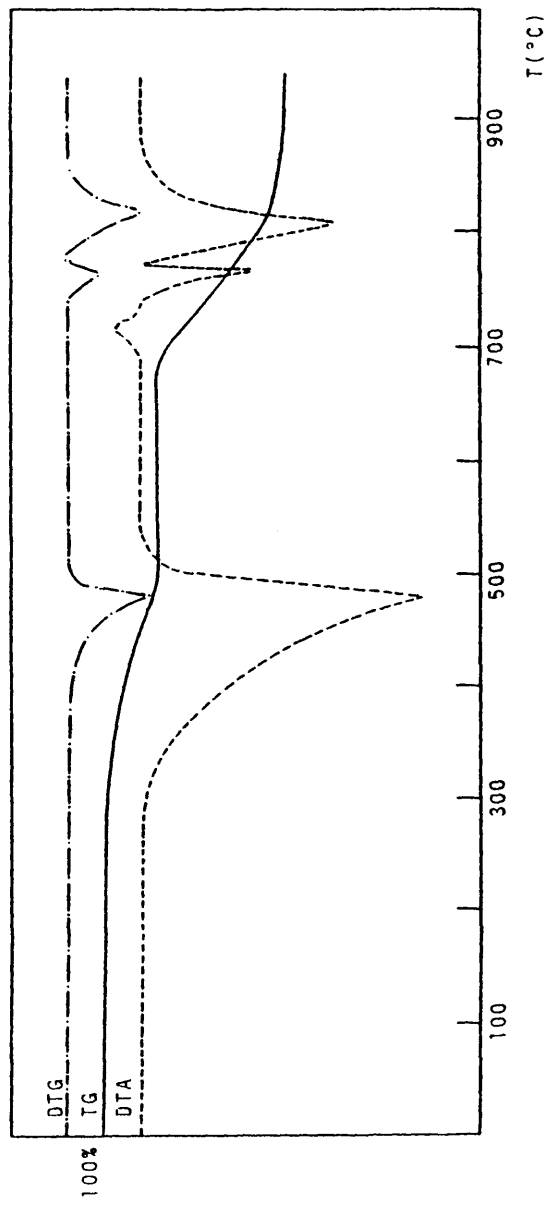


Fig. 9 .- Termograma (TG, DTG y DTA) de natrojarosita a 2°/min. en corriente de aire.

Tabla 11.- Esquema de descomposición de natrojarosita.

Rango de T(°C)	Pérdidas parciales de peso (%)		Reacciones
	calc.	obs.	
250-525	11.14	10.50	$\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \longrightarrow \text{NaFe}(\text{SO}_4)_2 + \text{e-Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
700-760	-	-	$\text{NaFe}(\text{SO}_4)_2 + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \longrightarrow \text{NaFe}(\text{SO}_4)_2 + \text{e-Fe}_2\text{O}_3$
250-800	35.90	35.50	$\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \longrightarrow 1/2\text{Na}_2\text{SO}_4 + 3/2\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + 3/2\text{SO}_3$
250-880	50.56	50.50	$\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \longrightarrow 3/2\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + 1/2\text{Na}_2\text{SO}_4$

Tabla 12.- Lectura del diagrama de difracción del producto de descomposición de natrojarosita a 525 °C, después del primer proceso.

NaFe(SO ₄) ₂		Residuo a T-525 °C		ε-Fe ₂ O ₃	
d _c (Å)	I/I ₀	d ₀ (Å)	I	d _c (Å)	I/I ₀
7.13	50	7.13	f	6.47	4
4.34	10	4.05	m	4.76	2
4.07	30	3.76	ff	4.01	2
3.74	100	3.43	ff	3.34	6
3.67	30	2.764	f	3.24	20
3.54	10	2.722	ff	3.15	4
3.44	90	2.558	m	2.728	100
2.78	70	2.388	m	2.573	8
2.72	60	2.229	d	2.548	20
2.57	50	2.135	d	2.372	4
2.37	70	2.018	dd	2.295	6
2.16	10	2.986	dd	2.245	20
2.11	10	1.975	dd	2.170	14
		1.856	dd	2.018	4
		1.762	dd	1.997	20
		1.680	dd	1.983	20
				1.973	12
				1.855	12
				1.807	2
				1.735	25
				1.666	25

ff = muy fuerte, f = fuerte, m = media, d = débil
dd = muy débil.

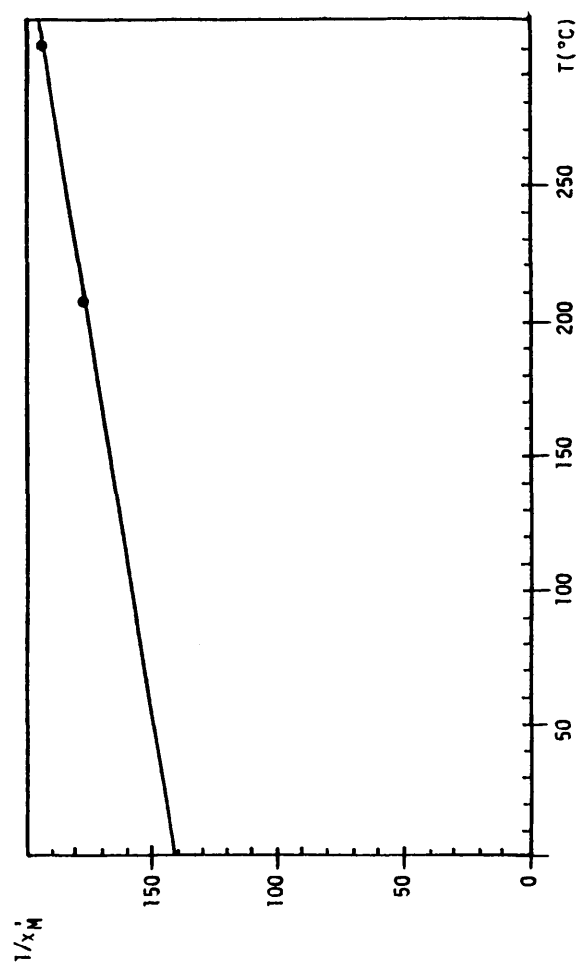


Fig. 10.- Inversa de la susceptibilidad magnética molar frente a la temperatura en natrojarosita.

3.2. *Argentojarosita.*

3.2.1. *Síntesis e identificación.*

Se ha sintetizado a partir de soluciones de sulfato férrico que contienen 20 g /l de dicho sulfato ($\approx 1N$), y soluciones de sulfato de plata que variaron sus concentraciones entre 1 y 20 g /l, siendo la cantidad de sulfato de plata la única variable empleada en estas experiencias. Ambas disoluciones se mezclaron al 50%, acidificando con unas gotas de H_2SO_4 concentrado, para evitar la hidrólisis. Estas mezclas fueron tratadas en tubo cerrado en estufa a 120 °C durante 15 días.

Los resultados obtenidos del estudio mediante difracción de rayos-X se recogen en la tabla 13.

Otros autores han obtenido argentojarosita por los siguientes procedimientos:

- Fairchild, 1933: Con una solución saturada de Ag_2SO_4 , en una relación 1:3 M de Ag_2SO_4 y $Fe_2(SO_4)_3$, en H_2SO_4 de 1.5 a 3N. Los reactantes se calientan en tubo cerrado durante tres días a 110-200 °C.

- May et al., 1973: La síntesis se realiza siguiendo dos caminos:

- a) Preparación en HNO_3 0.2N, Ag_2SO_4 (3.27 g) se disuelve en una solución caliente que contiene 100 milimoles de HNO_3 en 437 ml y 63 ml de $Fe_2(SO_4)_3$ 0.5M. La mezcla se somete a reflujo durante 200 horas

b) Preparación en H_2SO_4 0.2N; 3.27 g de Ag_2SO_4 se disuelven en 430 ml de solución a ebullición que contiene 63 ml de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 0.5M y H_2SO_4 entre 5.7 y 6N. La mezcla se lleva a reflujo en las mismas condiciones que la primera preparación

- Dutrizac et al., 1976: Parten de una solución que contiene 20 g /l de Ag_2SO_4 , 20 g /l de Fe^{3+} como $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ y 25 g /l de H_2SO_4 , que se somete a 140 °C durante dos horas

En las experiencias realizadas A1, A2, A3 y A4, se ha identificado argentojarosita mediante difracción de rayos según los datos dados por May et al., 1973. En las tres últimas experiencias donde las cantidades de Ag_2SO_4 van disminuyendo progresivamente, se ha observado la existencia de una sola fase cristalina argentojarosita, mientras que en la experiencia A1 se han apreciado líneas de argentojarosita junto con las de Ag_2SO_4 . Al disminuir la cantidad de plata en el medio, desde 10 a 1 g /l, el rendimiento de la experiencia disminuye en proporciones considerables. Esto unido a que en los difractogramas no existen desplazamientos considerables de los máximos de difracción, indica que no se producen sustituciones isomórficas de Ag^+ por H_3O^+ en los rangos estudiados por nosotros, sino que precipita argentojarosita hasta agotar el sulfato de plata existente, por lo que si existe poca cantidad de dicho sulfato el rendimiento de la experiencia será bajo y viceversa.

En la tabla 14 se recogen los espaciados observados (d_o), los calculados (d_c) mediante el programa X-ray L-SUCRE, las intensidades relativas (I/I_o), y el error relativo ($\% \Delta$) correspondiente a cada espaciado, comparándose con los datos dados en la bibliografía (MAY et al., 1973).

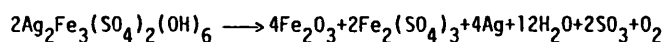
Se ha realizado así mismo el refinamiento de los parámetros de las celdas de los compuestos A1, A2 y A3, resumiéndose en la tabla 15 los datos por la bibliografía para estos compuestos, y en la tabla 16 los encontrados en este trabajo.

En la figura 11 se muestra la morfología de las argentojarositas sintetizadas, no observándose en ningún caso una buena cristalización de esta fase.

3.2.2. Descomposición térmica

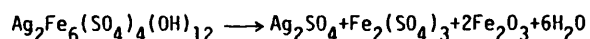
En la bibliografía (KJLP et al., 1950 y MAY et al., 1973), ya se recogen datos sobre la descomposición térmica de argentojarosita, tanto del compuesto mineral como del sintetizado en el laboratorio, a continuación se detallan los datos aportados por cada autor.

KJLP et al., 1950, realiza la descomposición del mineral argentojarosita proveniente de Eureka (Utah), postulando el esquema:



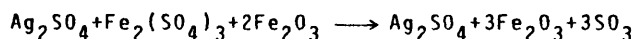
este esquema tendría lugar alrededor de los 400 °C. Los diagramas de difracción al terminar el proceso indicado, muestran líneas débiles de hematites y $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Alrededor de 800 °C el sulfato férrico descompone en Fe_2O_3 y SO_3 , obteniéndose como residuo final por encima de 950 °C óxido de hierro y plata metálica.

MAY et al., 1973, describen el proceso de la descomposición de argentojarosita sintética según el siguiente esquema: alrededor de 200 °C tiene lugar una pequeña pérdida debida al agua de humedad, a 350 °C se produce la destrucción de la estructura de la jarosita, con una pérdida del 9.3% proponiendo el proceso:



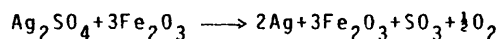
no identificándose estos productos de descomposición por difracción de rayos X por obtenerse un difractograma complejo.

Al calentar a 500 °C se experimenta pérdida de peso del 23.5% debida probablemente a:



confirmando la difracción de rayos X los residuos de la descomposición.

A 800 °C se descompone el sulfato de plata formando plata metálica:



a.- Descomposición en aire y nitrógeno.

Se ha realizado la descomposición de argen-
tojarosita en corriente de aire y de nitrógeno con una
velocidad de calentamiento de 10°C/min , identificando
los productos de la descomposición mediante difracción
de rayos X y espectroscopía IR.

En las figuras 12 y 13 se muestran las cur-
vas de TG, DTG y DTA en corriente de aire y de nitró-
geno respectivamente, observando que ambas descompo-
siciones son similares.

En la curva de análisis termodiferencial se
observa que la descomposición transcurre en cuatro
etapas, tres de ellas endotérmicas, y la segunda exo-
térmica. Los diagramas de difracción de rayos-X obte-

nidos después de cada una de estas etapas y de acuerdo con las pérdidas de masa medidas en TG, permiten proponer el esquema de descomposición de la tabla 17.

Los máximos de DTG y DTA de las descomposiciones en aire y en nitrógeno se recogen en la tabla 18, observándose una gran concordancia en las temperaturas.

El residuo obtenido después del primer proceso endotérmico a 520 °C se ha identificado por difracción de rayos-X como mezcla de las fases: Ag_2SO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ y $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, en la tabla 19 se muestran los espaciados de dicho residuo, comparándose con los dados por la bibliografía para los compuestos anteriormente citados (ASTM 27-1403, ASTM 33-679 y SRHADER et al., 1963). La pérdida de peso en este proceso es debida a los OH^- , que se pierden en forma de tres moléculas de agua.

El proceso exotérmico es debido a la transición de fase del óxido de hierro que en el caso de argentojarosita es de la forma γ (maghemita) a la α (hematites), transcurre en un rango de temperaturas entre 520 y 570 °C.

Por encima de 570 °C se descompone el sulfato férrico dando lugar a óxido de hierro ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). A partir de 800 °C comienza la descomposición del sulfato de plata formado, para dar plata metálica, como se observa en los difractogramas realizados del residuo a 1000 °C (ASTM 4-0783, ASTM 13-534). (Tabla 20).

b.- Descomposición en la cámara de rayos X de alta temperatura.

La evolución de la descomposición de la argentojarosita en el rango de temperatura 20-900 °C en vacío (10^{-2} - 10^{-3} mm Hg) puede describirse como sigue:

Desde temperatura ambiente hasta 500 °C con un calentamiento de 15 minutos para cada experiencia, la estructura se va modificando ya que los máximos de difracción presentan cada vez menos, intensidad. A 600 °C, calentando durante 15 minutos, se observa que la red de argentojarosita se desmorona, y aparecen líneas de difracción correspondientes a argentojarosita, óxido de hierro (α) y plata metálica. Un difractograma efectuado 30 minutos más tarde en las mismas condiciones muestra sólo líneas de difracción de plata metálica y óxidos de hierro α y γ .

Cuando se calienta a 700 °C durante 10 y 45 minutos el difractograma obtenido corresponde a plata metálica y óxidos de hierro α y γ . Entre 600 y 700°C se produce la transición de fases del óxido de hierro α al γ . Estas mismas circunstancias se presentan hasta 900 °C con un calentamiento de 80 minutos.

Por este procedimiento se obtiene en la descomposición de argentojarosita plata metálica a una temperatura considerablemente más baja que en la descomposición realizada en la termobalanza: en la

cámara de alta a 600 °C con un calentamiento de 15 minutos aparece dicha fase mientras que en la descomposición térmica convencional se obtiene por encima de los 900 °C.

3.2.3. *Propiedades magnéticas*

Se ha determinado la susceptibilidad magnética (χ) de argentojarosita a tres temperaturas: 292, 206 y 151 K, siendo los valores medios, con la correspondiente corrección diamagnética realizada de 5.289×10^{-3} , 5.678×10^{-3} y 6.075×10^{-3} .

Estos datos ponen de manifiesto que al igual que otros miembros de la familia de las jarositas, cuyas propiedades magnéticas ya habían sido estudiadas, (TAKANO et al., 1968; POWERS et al., 1975), la argentojarosita es un compuesto antiferromagnético en fase paramagnética, habiéndose calculado el momento magnético en magnetón Bohr por ión-gramo de hierro (μ'_{eff}) y la temperatura de Weiss (θ); dichos datos para las tres temperaturas de los experimentos son los siguientes:

$T(^{\circ}K)$	μ_{eff}	μ'_{eff}
292	3.5293	6.876
206	3.0716	6.833
151	2.6298	6.875

siendo el momento efectivo medio de 6.858 μ_B y la temperatura de Weiss de $\theta = -813.5$ K.

3.2.4. *Discusión*

La argentojarosita se ha sintetizado por los métodos habituales dados en la bibliografía (hidrólisis del sulfato férrico con los sulfatos alcalinos correspondientes), no se ha podido seguir el método alternativo (reacción de hidrólisis del sulfato férrico con los hidróxidos) debido a la gran insolubilidad del óxido de plata húmedo.

El mayor rendimiento del proceso se obtiene aumentando el contenido en sulfato de plata, hasta llegar a una concentración de 10 g/l, ya que por encima de esta cantidad precipita argentojarosita junto con sulfato de plata. Dicho sulfato es un producto sintético, en la naturaleza sólo aparecen sulfatos de plata tipo jarosita, por lo que a la vista de estas experiencias cabría suponer que, o no se alcanzan concentraciones puntuales de plata como las ya citadas en presencia de hierro y sulfatos en el medio, o habría que empezar la búsqueda alternativa de sulfatos de plata, que no fueran de tipo jarosita, en las zonas de oxidación de depósitos de sulfuros.

Los cristales de argentojarosita, en nuestras condiciones de síntesis, no presentan buenas formas cristalinas, siendo el tamaño de partícula menor que en las natrojarositas ya citadas.

Se ha realizado la descomposición de argentojarosita en aire y en vacío (cámara de difracción de

rayos X de alta temperatura), observándose comportamientos diferentes tanto en las temperaturas de descomposición como en los productos intermedios. Si la descomposición se realiza en vacío, la estructura de argentojarosita permanece hasta 500 °C, pero los máximos de difracción se van debilitando, lo que indica el desmoronamiento paulatino de dicha estructura. A 600 °C se observa mezcla de fases: argentojarosita, óxido de hierro y plata metálica, mientras que si esta temperatura se mantiene durante media hora, se descompone completamente la argentojarosita, obteniendo óxido de hierro y plata metálica.

Si se realiza la descomposición en atmósfera de aire con una temperatura de 250 °C, comienza la descomposición de argentojarosita, a partir de esta temperatura y hasta 1000 °C se obtienen como productos intermedios, primero sulfato de hierro, sulfato de plata y óxido de hierro (520 °C); a 800 °C el sulfato de hierro se ha descompuesto y sólo existe ya óxido de hierro (α) y sulfato de plata, y no es hasta 1000 °C en que en el residuo se identifica plata metálica.

La presencia o ausencia de aire origina un efecto en la temperatura de descomposición de argentojarosita. Mientras que a vacío no se descompone hasta los 600 °C, en atmósfera de aire dinámico dicha descomposición comienza a 250 °C. En un proceso natural, el ambiente oxidante correspondiente a la primera zona del gossan, debe influir en el sentido de favorecer

una temperatura relativamente baja para la descomposición térmica de argentojarosita. Este hecho debe pues, relacionarse con la presencia o no de plata nativa en determinados minerales del gossan.

Otro efecto importante es la obtención de plata metálica a baja temperatura (600 °C) en condiciones de vacío, sin embargo en atmósfera de aire no se obtiene hasta 1000 °C.

Aunque no se habían realizado medidas magnéticas de argentojarosita con anterioridad, ya se han citado en el capítulo 3.1.4. los valores dados por TAKANO et al., 1968, para otros compuestos tipo jarosita (Na, K, NH₄) que son: momento magnético en magnetones de Böhr $6.0 \pm 0.2 \mu_B$ y una temperatura de Weiss de $\theta = 600 \pm 100$ °K. En este trabajo se ha calculado por primera vez el momento magnético que para esta fase es de $6.858 \mu_B$ y una constante de Weiss de $\theta = 813$ °K, valores más altos que los datos dados en la bibliografía aunque, como el resto de las jarositas, las argentojarositas obtenidas son compuestos antiferromagnéticos en fase paramagnética.

Tabla 13.- Síntesis de argentojarosita con soluciones de sulfato férrico de normalidad próxima a 1N.

Exp.	Ag_2SO_4 g/l	Compuesto
A1	20	Argentojarosita + Ag_2SO_4
A2	10	Argentojarosita
A3	5	Argentojarosita
A4	1	Argentojarosita

Tabla 14.- Datos de difracción de rayos-X de argentojarositas sintéticas.

AgFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ (1)			AgFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ A2			
hkl	d ₀ (Å)	I/I ₀	d _c (Å)	d ₀ (Å)	I/I ₀	%Δ
101	5.98	50	5.938	5.94	65	0.7
003	5.55	1	-	-	-	-
012	5.08	6	5.044	5.05	8	0.6
110	3.68	30	3.673	3.67	30	0.3
104	3.48	1	-	-	-	-
021	3.13	20	3.124	3.12	21	0.3
113	3.06	100	3.057	3.06	100	0
202	2.972	15	2.9691	2.971	24	0.03
006	2.763	20	2.7583	2.761	28	0.07
024	2.524	30	2.5218	2.524	24	0
211	2.380	5	2.3792	2.380	9	0
122	2.309	8	2.3091	2.311	11	-0.09
107	2.218	30	2.2161	2.218	27	0
214	2.079	2	-	-	-	-
303	1.979	25	1.9794	1.980	33	-0.05
125	1.945	3	-	-	-	-
027	1.900	1	-	-	-	-
220	1.837	20	1.8365	1.837	26	0
208	1.735	4	1.7342	1.734	6	0.06
217	1.686	4	1.6858	1.684	6	0.1
315	1.559	4	1.5570	1.558	9	0.06
226	1.529	8	1.5286	1.528	11	0.07
404	1.485	5	1.4845	1.483	9	0.13
0210	1.469	8	1.4681	1.469	14	0
321	1.454	5	-	-	-	-
137	1.414	3	-	-	-	-
039	1.389	4	1.3893	1.388	7	0.07
140			1.3883			
413	1.346	6	1.3463	1.347	8	0.2

(1) May et al., 1973

Tabla 14.- Datos de difracción de rayos-X de argentojarositas sintéticas. (Continuación).

AgFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ A3				AgFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ A4			
d _c (Å)	d _o (Å)	I/I _o	%Δ	d _c (Å)	d _o (Å)	I/I _o	%Δ
5.930	5.92	27	1.0	5.922	5.89	61	1.5
5.516	5.52	12	0.5	-	-	-	-
5.038	5.04	37	0.8	5.032	5.01	12	1.4
3.667	3.67	22	0.3	3.662	3.65	24	0.8
-	-	-	-	-	-	-	-
3.119	3.12	16	0.3	3.114	3.11	37	0.6
3.054	3.05	59	0.3	3.050	3.04	100	0.6
2.9648	2.962	12	0.3	2.9608	2.956	18	0.5
2.7580	2.758	100	0.2	2.7557	2.750	43	-0.5
2.5191	2.520	80	0.2	2.5160	2.513	38	0.4
2.3758	2.374	4	0.2	-	-	-	-
2.3055	2.306	8	0.1	2.3023	2.301	11	0.3
2.2155	2.215	17	0.1	2.2135	2.212	32	0.3
-	-	-	-	-	-	-	-
1.9766	1.977	14	0.1	1.9739	1.974	23	0.3
-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-
1.8335	1.834	29	0.2	1.8309	1.831	39	0.3
1.7333	1.734	5	0.06	1.7315	1.734	7	0.06
-	-	-	-	-	-	-	-
1.5550	1.555	4	0.3	-	-	-	-
1.5269	1.527	7	0.1	1.5250	1.525	19	0.2
-	-	-	-	1.4804	1.482	4	0.2
1.4675	1.467	12	0.1	1.4661	1.466	17	0.2
-	-	-	-	1.4994	1.450	4	0.3
-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	1.3867	1.387	10	0.1
-	-	-	-	1.3840	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-

Tabla 15.- Parámetros reticulares de argentojarositas citados en la bibliografía.

Referencia	Composición	a(Å)	c(Å)	c/a	D _x	
					calc.	obs.
Winchell et al., 1961	AgFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	7.22	16.40	2.272	-	3.80
May et al., 1973	AgFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	7.35(1)	16.58(5)	2.256	3.660	3.62
Dutrizac et al., 1976	Ag _{0.91} (H ₃ O) _{0.09} Fe _{2.78} (SO ₄) ₂ (OH) ₆	7.348(1)	16.551(5)	2.252	3.67	3.26

Tabla 16.- Parámetros reticulares y densidades de argentojarositas sintéticas: A2, A3 y A4.

Compuesto	Exp.	$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$V(\text{\AA}^3)$	c/a	$D_x(\text{g.cm}^{-3})$
$\text{AgFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	A2	7.346(2)	16.549(6)	773.4(3)	2.253	3.645
$\text{AgFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	A3	7.334(1)	16.548(3)	770.8(2)	2.256	3.657
$\text{AgFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	A4	7.323(3)	16.534(9)	767.9(6)	2.258	3.671

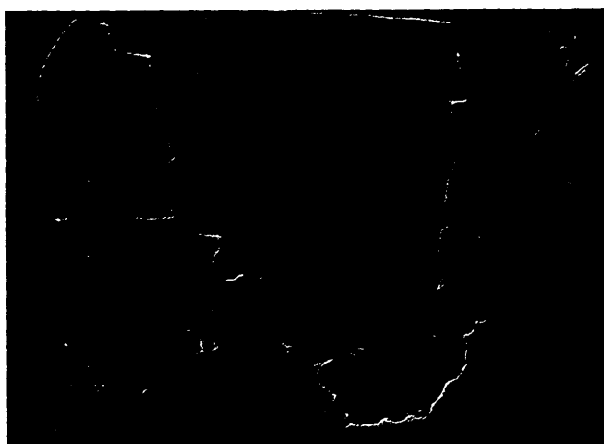


Fig. 11.- Micrografia correspondiente a argentojarosita. 125×10^3 aumentos.

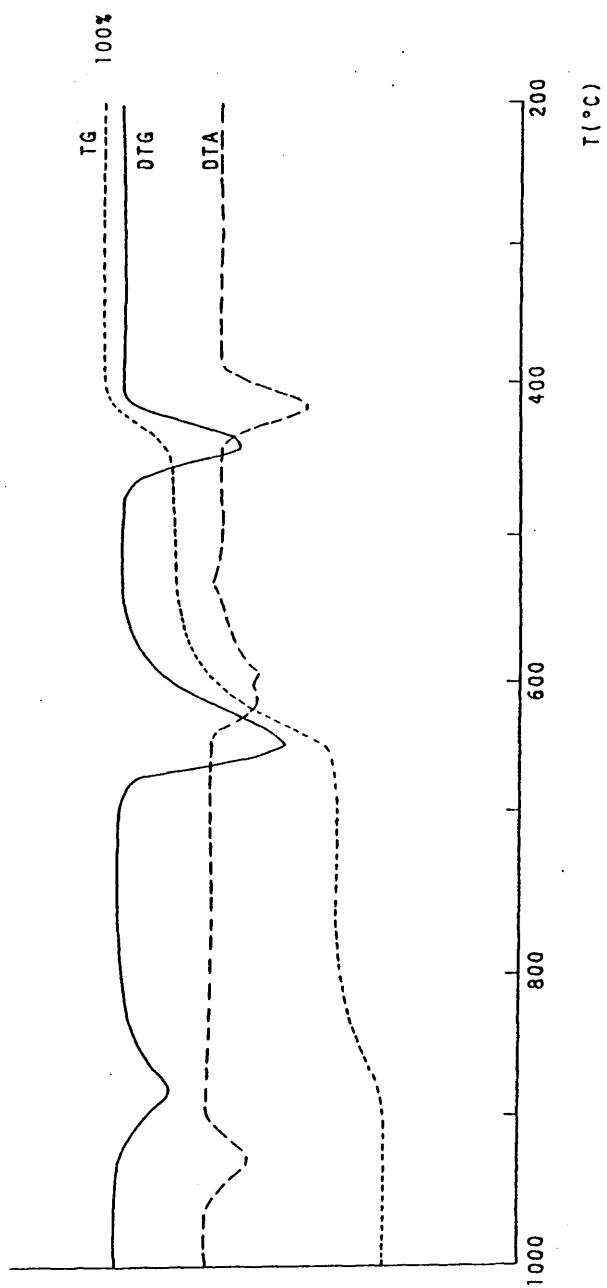


Fig. 12.- Termograma correspondiente a la descomposición de argentojarosita en corriente de aire

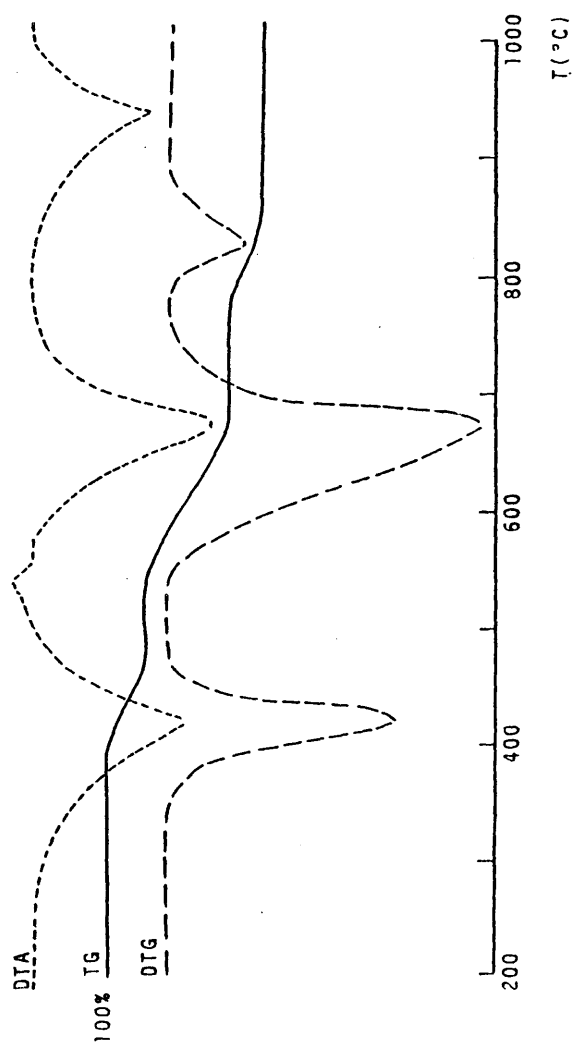


Fig.13.- Termograma correspondiente a la descomposición de argentojarosita en corriente de nitrógeno.

Tabla 17.- Esquema de descomposición de argentojarosita con una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

Rango de T (°)	Pérdidas parciales de peso (%)		Reacciones
	calc.	obs.	
250-520	9.48	9.80	$2\text{AgFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \longrightarrow \text{Ag}_2\text{SO}_4 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}_2\text{O} +$
520-570	-	-	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \longrightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
250-800	30.55	30.85	$2\text{AgFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \longrightarrow \text{Ag}_2\text{SO}_4 + 3\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}_2\text{O} + 3\text{SO}_3 +$
250-1000	38.28	38.04	$2\text{AgFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \longrightarrow 3\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Ag} + 6\text{H}_2\text{O} + 4\text{SO}_3 + 4\text{O}_2 +$

Tabla 18.- Temperaturas de los máximos de DTA y DTG de los termogramas de argentojarosita en corriente de aire y de nitrógeno.

	<u>N₂</u>		<u>Aire</u>
DTA (°C)	420	ENDO	414
	538	EXO	539
	670	ENDO	602
	940	ENDO	930
DTG (°C)	420		443
	670		649
	828		882

ENDO = endotérmico

EXO = exotérmico

Tabla 19.- Lectura del difractograma del residuo de argen-
tojarosita a 520 °C.

Residuo a 250°C		$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$		AgSO_4		$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	
$d(\text{\AA})$	I/I _o	$d(\text{\AA})$	I/I _o	$d(\text{\AA})$	I/I _o	$d(\text{\AA})$	I/I _o
6.00	M	6.01	50	4.699	10	7.04	18
4.80	d	4.380	45	3.994	25	5.95	60
4.38	M	4.124	13	3.177	70	4.84	40
4.00	dd	5.599	100	2.873	100	4.32	25
3.70	FF	3.002	40	2.644	90	3.86	12
3.60	FF	2.751	45	2.530	17	3.75	100
3.20	M	2.678	10	2.421	30	3.50	12
3.00	F	3.378	12	1.980	11	3.42	65
2.83	FF	1.7123	11	1.926	30	3.216	25
2.75	M			1.915	12	2.950	100
2.70	F			1.7123	17	2.799	18
2.50	F			1.6730	12	2.521	100
2.40	dd			1.5675	13	2.089	100
						1.822	16
						1.702	100
						1.608	100

FF = muy fuerte; F = fuerte; M = media; d = débil; dd = muy débil.

Tabla 20.- Lectura del difractograma del residuo de argentojarosita a 1000 °C.

Residuo a 1000°C		$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$		Ag	
$d(\text{\AA})$	I/I_0	$d(\text{\AA})$	I/I_0	$d(\text{\AA})$	I/I_0
3.70	F	3.66	85	2.359	100
2.70	FF	2.69	100	2.044	40
2.52	d	2.51	50	1.445	25
2.36	FF	2.201	30	1.231	26
2.20	dd	1.838	40	1.796	12
2.04	F	1.690	60	0.9375	15
1.84	M	1.536	16	0.9137	12
1.69	F	1.484	35	0.8341	13
1.60	d	1.45	35		
1.485	d	1.310	20		
1.458	d				
1.449	dd				
1.360	dd				

FF = muy fuerte; F = fuerte; M = media; d = débil;
dd = muy débil.

3.3. Amoniojarosita

3.3.1. Síntesis e identificación

Se ha preparado esta sal básica siguiendo el método empleado en la síntesis de natrojarosita, es decir: hidrólisis del sulfato férrico con el hidróxido alcalino correspondiente.

En la bibliografía esta fase se obtiene por adición de sulfato amónico a soluciones que contienen una mezcla de sulfato y nitrato férrico (SMITH et al., 1973) y por adición de sulfato amónico a soluciones de sulfato férrico y ácido sulfúrico calentando durante tres horas a 95 °C (DJTRIZAC et al., 1976). DJTRIZAC, 1983, comprueba la existencia de una solución sólida entre amonio y natrojarosita, observando que el parámetro "a" permanece prácticamente constante a lo largo de toda la serie, mientras que el parámetro "c" decrece linealmente desde el extremo amoniojarosita al extremo natrojarosita. (Figura 14).

La precipitación de amoniojarosita se ha realizado a partir de soluciones de sulfato férrico de concentraciones variables: 0.1, 0.5, 1, 2 y 3N a las que se añaden distintas cantidades de NH_4OH entre el 5 y el 45% de la misma normalidad que la de la sal férrica. Los tratamientos se realizaron en tubo cerrado durante 15 días a 120 °C de temperatura.

Los resultados de la identificación realizada

mediante difracción de rayos-X, se recogen en la tabla 21, en función de la normalidad y del porcentaje de álcali empleado en la síntesis.

Los datos analíticos de las fases cristalinas únicas: hidronio y amoniojarosita, se recogen en la tabla 22 junto con las fórmulas calculadas y el porcentaje de sustitución de ión hidronio por ión amonio y viceversa.

A la vista de los resultados se observa que con normalidades bajas (0.1N) no precipita amoniojarosita, sino que se encuentran hematites como fase única (con el 5 y hasta el 17% de hidróxido amónico) o mezclada con goetita entre el 29 y el 45% de NH_4OH en solución. En soluciones 0.5N precipita amoniojarosita cuando existe en solución un porcentaje de álcali que oscila entre 17 y 29%. En estos dos puntos se obtienen amoniojarositas con un porcentaje de sustitución isomórfica de H_3O^+ por NH_4^+ que oscila entre 9 y 18%, respectivamente. Por debajo del 17% de NH_4OH en solución existe mezcla de fases: hidroniojarosita y $\text{Fe}_4(\text{OH})_{10}\text{SO}_4$ y por encima del 29% amoniojarosita y goetita.

Para soluciones 1N se obtienen amoniojarositas desde el 17% hasta el 38% de NH_4OH , con porcentajes bajos (5%) de álcali, se obtienen mezclas de goetita y hematites y a porcentajes altos (45%) la fase que encontramos es amonio-hidroniojarosita, ya que el porcentaje de sustitución isomórfica de ión hidronio

por ión amonio es del 49%, siendo éste el punto más alto de sustitución isomórfica, ya que por encima de este punto, los espaciados medidos en los difractogramas de rayos-X corresponde a hidroniojarosita. De las amoniojarositas obtenidas, la que tiene mayor grado de sustitución (21%) es la correspondiente al 17% de álcali en solución, mientras que con el 29% de hidróxido amónico se obtiene una amoniojarosita pura, sin sustitución isomórfica.

Cuando se emplean soluciones 2N de sal férrica, se obtiene con un 5% de NH_4OH una hidronio-amoniojarosita, con un porcentaje de sustitución isomórfica de ión hidronio por ión amonio del 34%. Cuando el porcentaje de álcali en solución es del 17% se obtienen mezcladas ambas jarositas, mientras que entre el 39% y hasta el 45% precipita como fase cristalina única, amoniojarosita, con un bajo grado de sustitución isomórfica, ya que el máximo corresponde al 8%, siendo para esta normalidad donde se encuentran amoniojarositas con mayor porcentaje de NH_4^+ .

En soluciones 3N, precipita amoniojarosita desde el 5 hasta el 38% de álcali, por encima precipita mezclada con goetita. El máximo porcentaje de sustitución se obtiene con porcentajes bajos de NH_4OH (5%), siendo el porcentaje de sustitución del 27%.

En la tabla 23 se recogen los espaciados observados (d_o) junto con los calculados (d_c), las intensi-

dades relativas (I/I_0) y los índices (hkl) correspondientes a cada espaciado, así como el error relativo de cada espaciado para las dos amoniojarositas extremas: $\text{NH}_4\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ y $(\text{NH}_4)_{0.51}(\text{H}_3\text{O})_{0.49}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$. En la tabla 25 se recogen estos mismos datos para hidronio-amoniojarosita $(\text{H}_3\text{O})_{0.64}(\text{NH}_4)_{0.36}\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ e hidroniojarosita $(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$. Ambas jarositas se comparan con los datos dados en ASTM por SMITH et al., 1973, para amoniojarosita y MUMME et al., 1966, para hidroniojarosita.

Con objeto de estudiar la influencia de la sustitución isomórfica de H_3O^+ por NH_4^+ en los parámetros cristalinos a_0 y c_0 , se ha realizado el refinamiento de parámetros cristalinos de las fases extremas antes mencionadas. En la tabla 24 se recogen los datos encontrados en la bibliografía para amonio e hidroniojarosita.

Los resultados de dicho refinamiento para ambas jarositas se recogen en la tabla 25 para las fases extremas, mientras que en la tabla 26 se muestran los parámetros a_0 y c_0 calculados a partir de las reflexiones (hk0) y (001) respectivamente, de todas las amoniojarositas sintetizadas.

En las figuras 15 y 16 se muestran la representación gráfica de los datos cristalinos de todas las amoniojarositas sintetizadas, frente al porcentaje de sustitución isomórfica, se ha introducido el término hidroniojarosita, con unos parámetros cristalinos:

$a_0 = 7.336 \text{ \AA}$ y $c_0 = 16.954 \text{ \AA}$, sintetizada a partir de soluciones de sulfato férrico e hidróxido de litio (PARADA et al., 1983). En estos datos se aprecia que el parámetro a_0 permanece prácticamente constante y que desde el término hidronio al amonio existe una disminución casi imperceptible (de 7.328 \AA a 7.318 \AA). El parámetro c_0 , sin embargo, aumenta de forma acusada desde el término hidroniojarosita a amoniojarosita (de 17.590 \AA hasta 16.954 \AA).

En la figura 17 se muestra la micrografía correspondiente a una amoniojarosita pura: $\text{NH}_4\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, ya que todas presentan morfologías similares.

3.3.2. Descomposición térmica.

La bibliografía existente sobre la termolisis de compuestos de tipo jarosita (KJLP et al., 1950) es muy escasa, no recoge ni curvas, ni datos experimentales sobre la descomposición de amoniojarosita, únicamente basándose en el comportamiento térmico de otras jarositas esperan encontrar comportamientos similares para amoniojarosita. Para estos autores se formaría sulfato férrico que se volatilizaría inmediatamente dando lugar a sulfato férrico y hematites.

Nosotros hemos estudiado el mecanismo de descomposición de amoniojarosita en aire y en la cámara de difracción de rayos-X de altas temperaturas y baja presión.

a.- Descomposición de amoniojarosita en aire.

Se ha realizado la descomposición en atmósfera de aire estático y dinámico (flujo de aire = 50 ml/min) con unas velocidades de calentamiento de 5 y 10°C/min , identificándose los productos de la descomposición mediante difracción de rayos-X y espectroscopía IR.

Los termogramas son similares, por lo que sólo se reproduce el correspondiente a la velocidad de calentamiento de 10°C/min. en corriente de aire. Las curvas de TG, DTG y DTA se recogen en la figura 18.

La descomposición transcurre en dos etapas claramente diferenciadas en la curva de TG, el esquema

de descomposición propuesto se encuentra en la tabla 27.

Los márgenes de temperaturas en TG de los procesos son: 260-480 °C y 540-740 °C. En la curva correspondiente al DTG se observan tres efectos, el primero correspondiente al primer proceso a 449 °C y los dos últimos simultáneos incluidos dentro del segundo proceso a 584 y 684 °C. En DTA se observan cuatro efectos, dos de ellos endotérmicos y los otros dos exotérmicos. El primer efecto endotérmico a una temperatura de 419 °C, inmediatamente tiene lugar el primer efecto exotérmico a 438 °C, estos dos picos se sitúan dentro del primer proceso en TG de 260 a 480 °C. El tercer pico es de tipo exotérmico a 557°C, seguido inmediatamente del último efecto endotérmico a 652 °C.

El primer efecto exotérmico a 438 °C según la bibliografía (VENUTO et al., 1966) consultada sobre la descomposición térmica de compuestos que tienen ión amonio en su estructura, se debe a la pérdida del amoníaco. VENUTO et al., 1976, estima semicuantitativamente el nitrógeno de una amoniojarosita a partir de la altura de los dos efectos exotérmicos, a 400 y 550 °C que atribuye a la pérdida de los grupos amonio, lo que sucede en dos etapas, por tener estos grupos dos posiciones de simetría distinta.

El residuo obtenido después de los dos primeros efectos endo y exotérmico a 475 °C, se identifi-

ca por difracción de rayos-X como mezcla de fases: sulfato férrico y óxido de hierro (en su forma α -hematites). La última etapa corresponde a la destrucción del sulfato férrico, obteniéndose como residuo final α -Fe₂O₃, hematites a 800 °C.

b.- Descomposición en la cámara de rayos-X de alta temperatura.

Para el estudio mediante esta técnica se ha utilizado una cámara Anton-Paar HTK 10 montada en un equipo de difracción de rayos-X Philips 1310. El portamuestras es de platino soportado sobre una lámina de tantalio. El termopar utilizado es de platino-Rodio situado en el centro del portamuestras de platino. El vacío se mantiene a lo largo del proceso entre 10^{-2} y 10^{-3} mmHg.

La evolución de la descomposición de amonio jarosita desde temperatura ambiente hasta 800 °C, en vacío, puede describirse como sigue:

Desde temperatura ambiente y hasta 200 °C se observa que el diagrama de rayos-X mejora considerablemente, la amoniojarosita recrystaliza. A 200 °C, calentando 10 minutos sólo se aprecia dos máximos de difracción, los correspondientes a (003) y (012). Desde 300 °C y hasta 500 °C, con calentamientos de 75 minutos para 300 °C y 65 minutos para 400 °C, se obtienen diagramas correspondientes a amoniojarosita cuyos máximos son más intensos a medida que aumenta la

temperatura.

A 500 °C con un calentamiento de 10 minutos se observa que se desmorona parcialmente la red de la amoniojarosita, el diagrama tiene espaciados correspondientes a amoniojarosita (003), (012), (021), y (113) y los correspondientes a óxido de hierro en su forma γ (maghemita), en un diagrama obtenido 90 minutos más tarde el difractograma es similar, pero los máximos de difracción correspondientes a amoniojarosita son menos intensos.

Cuando se calienta a 600 °C durante 15 minutos, no se observan las líneas de difracción correspondientes a amoniojarosita, se conservan las de γ -Fe₂O₃, empezando a aparecer líneas anchas correspondientes a α -Fe₂O₃. En un difractograma registrado a esta misma temperatura, 75 minutos más tarde estas últimas líneas se observan claramente acompañadas de las γ -Fe₂O₃.

Desde 600 y hasta 800 °C sólo se observan líneas de difracción correspondientes a γ -Fe₂O₃ fundamentalmente en su forma tetragonal; mientras que el difractograma realizado a temperatura ambiente a vacío, después de efectuar un calentamiento de 800 °C durante 115 minutos, las líneas de difracción que aparecen son de γ -Fe₂O₃ en sus dos fases, tetragonal y cúbica.

Mediante esta técnica, la descomposición de amoniojarosita pasa directamente al óxido de hierro, sin pasar por la fase intermedia del sulfato férrico.

3.3.3. *Discusión.*

Se ha sintetizado como fase cristalina única, amoniojarosita utilizando un método no descrito en la bibliografía para este compuesto, aunque sí se ha descrito para otras jarositas: natrojarosita e hidroniojarosita (PARADA et al., 1983 y LOPEZ-ANDRES et al., 1984). Dicho método consiste, en este caso, en la hidrólisis del sulfato férrico con hidróxido amónico.

Se han utilizado como variables, por un lado la normalidad de la disolución y por otro el porcentaje de álcali en el medio, ambas variables en este caso tienen influencia en la precipitación de amoniojarosita, puesto que con normalidades inferiores a 0.5N no precipita amoniojarosita en nuestras condiciones de síntesis; en disoluciones de concentración media, 0.5, 1 y 2N precipita dicha fase con porcentajes de hidróxido amónico que oscilan entre 17 y 29%, 17 y 38% y 29 y 45%, aumentando el porcentaje del hidróxido a medida que aumenta la concentración. La concentración que admite un rango más amplio de posibilidades de precipitación de amoniojarosita es 3N, ya que se obtiene entre el 5 y el 38% de álcali en el medio.

En las normalidades 1 y 2N se obtienen en el primer caso con el máximo porcentaje de NH_4OH y en el segundo con el mínimo porcentaje una amonio-hidroniojarosita y una hidronio-amoniojarosita.

En las fases cristalinas únicas obtenidas, correspondientes a jarositas: amonio e hidroniojarosita, existe sustitución isomórfica de H_3O^+ por NH_4^+ y viceversa, solo en tres casos se han sintetizado amoniojarositas sin sustitución isomórfica, y en los tres casos corresponden al mismo porcentaje de álcali en el medio, 29%, aunque de distintas normalidades 1, 2 y 3N. La mayor sustitución de H_3O^+ por NH_4^+ que se ha encontrado es del 49%, con una estructura de amoniojarosita, en soluciones 1N y con 45% de hidróxido amónico.

En la fase correspondiente a hidroniojarosita se ha encontrado un porcentaje de sustitución de NH_4^+ por H_3O^+ del 34%, esta fase se ha sintetizado con un 5% de NH_4OH en soluciones de normalidad 2N.

El parámetro a_0 en amonio e hidroniojarosita según DJTRIZAC et al., 1976, varía entre 7.33 Å y 7.35 Å y el parámetro c_0 entre 17.37 Å y 16.99 Å.

En las fases sintetizadas se han calculado las relaciones paramétricas, comprobando que desde las fases sin sustitución isomórfica, hasta el máximo de sustitución existe una variación en los parámetros. (Ver tabla 26 y figuras 15 y 16). En la amoniojarosita sintetizada por nosotros a_0 es igual a 7.317 Å y c_0 tiene un valor de 17.599 Å, mientras que la fase con sustitución isomórfica más alta de H_3O^+ por NH_4^+ : $(\text{NH}_4)_{0.51}(\text{H}_3\text{O})_{0.49}\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, $a_0 = 7.326$ Å y

y $c_0 = 17.23 \text{ \AA}$. En estos datos se observa que el parámetro a_0 aumenta desde amoniojarosita pura hasta lo que tienen sustitución isomórfica más alta, sin embargo, el parámetro c_0 decrece aunque más significativamente que el parámetro a_0 .

En las hidroniojarositas el parámetro a_0 disminuye desde el término puro hasta la fase $(\text{H}_3\text{O})_{0.64}(\text{NH}_4)_{0.36}\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, 7.336 \AA a 7.329 \AA , y el parámetro c_0 aumenta desde 16.961 \AA hasta 17.11 \AA .

Esto implica que entre amoniojarosita e hidroniojarosita existe una serie isomórfica parcial hasta el 51%, en la que el parámetro a_0 aumenta desde el término $100\% \text{ NH}_4^+$ al $100\% \text{ H}_3\text{O}^+$, mientras que el parámetro c_0 disminuye desde 17.599 \AA hasta 16.961 \AA , estas variaciones han quedado expresadas en la figura 15 y 16.

Se ha presentado por primera vez el esquema de descomposición de amoniojarosita, aunque KJLP et al., 1950, ya había citado en su trabajo sobre descomposición térmica de jarositas la posibilidad de que dicha descomposición transcurriera similar a la de las otras jarositas. La descomposición transcurre solamente en dos etapas (en las otras jarositas se realiza en tres) en la primera, se descompone la amoniojarosita, esta etapa comienza a 260°C terminando a 480°C , al final de esta etapa se forma sulfato férrico y óxido de hierro; la segunda y última etapa, termina alre-

dedor de 740 °C, siendo el residuo final hematites.

En la cámara de alta, la descomposición al realizarse en vacío, transcurre de forma algo diferente, la estructura de esta fase se conserva hasta los 500 °C, a partir de esta temperatura solo se observan los máximos de difracción correspondiente a óxidos de hierro, siendo el residuo final a 800°C de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

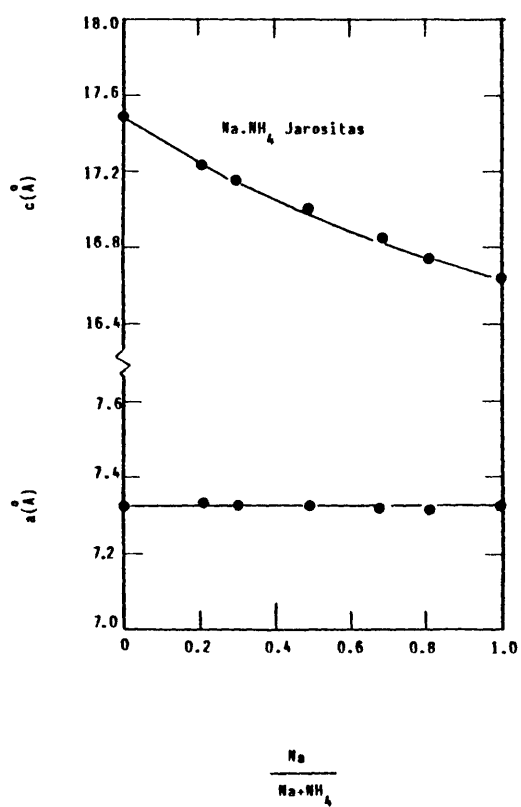


Fig. 14.- Variación de los parámetros a_0 y c_0 en la serie de solución sólida Na-NH₄ Jarosita (DUTRIZAC, 1983).

Tabla 21.- Resultados de la síntesis de amoniojarosita.

	N O R M A L I D A D (N)				
	0.1	0.5	1	2	3
%NH ₄ OH					
5	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	HIDRONIOJAROSITA + $\text{Fe}_4(\text{OH})_{10}\text{SO}_4$	$\alpha\text{-FeOOH}$ + $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	HIDRONIO-AMONIOJAROSITA	AMONIOJAROSITA
17	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	AMONIOJAROSITA	AMONIOJAROSITA	AMONIOJAROSITA + HIDRONIOJAROSITA	AMONIOJAROSITA
29	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ + $\alpha\text{-FeOOH}$	AMONIOJAROSITA	AMONIOJAROSITA	AMONIOJAROSITA	AMONIOJAROSITA
38	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ + $\alpha\text{-FeOOH}$	AMONIOJAROSITA + $\alpha\text{-FeOOH}$	AMONIOJAROSITA	AMONIOJAROSITA	AMONIOJAROSITA
45	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ + $\alpha\text{-FeOOH}$	AMONIOJAROSITA + $\alpha\text{-FeOOH}$	AMONIO-HIDRONIOJAROSITA	AMONIOJAROSITA	AMONIOJAROSITA + $\alpha\text{-FeOOH}$

Tabla 22.- Fórmulas cristaloquímicas de aenio e hidroniojarositas.

Fórmula	% Sustitución isomórfica	Normalidad	ANÁLISIS QUÍMICOS					
			%NH ₄ OH	%SO ₄ ²⁻	%Fe ³⁺	%NH ₄ ⁺	%H ₃ O ⁺	%OH ⁻
(NH ₄) _{0.91} (H ₂ O) ₃ 0.09Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	9	0.5	17	40.06	34.63	3.41	0.34	21.56
(NH ₄) _{0.82} (H ₂ O) ₃ 0.18Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	18	0.5	29	39.97	35.01	3.08	0.67	21.27
(NH ₄) _{0.79} (H ₂ O) ₃ 0.21Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	21	1	17	39.92	34.91	2.96	0.79	21.52
NH ₄ Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	-	1	29	40.00	34.91	3.78	-	21.31
(NH ₄) _{0.92} (H ₂ O) ₃ 0.08Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	8	1	38	39.83	35.00	3.44	0.31	21.42
(NH ₄) _{0.51} (H ₂ O) ₃ 0.49Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	49	1	45	39.97	34.95	1.92	1.83	21.33
(H ₃ O) _{0.66} (NH ₄) _{0.34} Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	34	2	5	39.93	34.81	1.35	2.60	21.31
NH ₄ Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	-	2	29	40.02	34.90	3.70	-	21.38
(NH ₄) _{0.95} (H ₂ O) ₃ 0.05Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	5	2	38	39.98	34.84	3.58	0.17	21.43
(NH ₄) _{0.92} (H ₂ O) ₃ 0.08Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	8	2	45	39.91	34.92	3.44	0.31	21.42
(NH ₄) _{0.73} (H ₂ O) ₃ 0.27Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	27	3	5	39.88	34.93	2.74	1.01	21.44
(NH ₄) _{0.92} (H ₂ O) ₃ 0.08Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	8	3	17	39.97	35.02	3.45	0.30	21.26
NH ₄ Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	-	3	29	40.01	34.91	3.74	-	21.34
(NH ₄) _{0.84} (H ₂ O) ₃ 0.16Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	16	3	38	39.89	34.78	3.14	0.61	21.58

* Calculados por diferencia estequiométrica.

Tabla 2.3.- Espaciados observados (d_o) y calculados (d_c) de: Amonio e hidroniojarosita.

$NH_4Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$ (1)			$NH_4Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$ *			Amoniojarosita *			$H_3OFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ *			Hidroniojarosita *			$H_3OFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ (2)		
hk1	d(A)	I/I ₀	d _c (A)	d _o (A)	I/I ₀	d _c (A)	d _o (A)	I/I ₀	d _c (A)	d _o (A)	I/I ₀	d _c (A)	d _o (A)	I/I ₀	hk1	d(A)	I/I ₀
101	5.95	9	5.962	5.96	20	5.954	5.93	20	5.950	5.94	20	5.950	5.93	15	101	5.97	18
003	5.81	14	5.866	5.87	45	5.745	5.73	30	5.654	5.65	25	5.702	5.68	40	003	5.68	35
012	5.12	60	5.142	5.15	100	5.109	5.11	95	5.085	5.07	85	5.097	5.08	90	012	5.11	95
110	3.66	7	3.659	3.66	5	3.663	3.65	10	3.668	3.66	15	3.664	3.66	5	110	3.678	10
104	3.59	4	3.614	3.61	10	3.564	3.57	10	3.527	3.52	10	3.547	3.55	5	104	3.548	12
021	3.114	100	3.118	3.12	80	3.120	3.12	90	3.122	3.12	85	3.120	3.11	100	021	3.131	95
113	3.097		-	-	-	3.089	3.09	100	3.077	3.07	100	3.083	3.08	90	113	3.087	100
202	2.979	7	2.9812	2.980	5	2.9769	2.976	10	-	-	-	3.012	3.01	5	105	2.999	6
006	2.909	13	2.9332	2.932	20	2.8724	2.872	15	2.9748	2.972	15	2.9752	2.972	10	202	2.992	8
024	2.566	14	2.5712	2.571	15	2.5545	2.555	20	2.8268	2.826	15	2.8510	2.851	20	006	2.834	18
107	2.318	20	2.3370	2.336	30	2.2952	2.295	30	2.5423	2.541	20	2.5484	2.548	25	024	2.549	18
212	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	205	2.326	6
303	1.988	30	1.9874	1.987	30	1.9846	1.985	35	2.2639	2.266	20	2.2805	2.284	20	107	2.271	40
027	1.960	9	1.9695	1.970	10	1.9450	1.946	10	1.9450	1.946	10	-	-	-	116	2.245	6
009	1.940	5	1.9555	1.956	10	-	-	-	1.9832	1.984	35	1.9835	1.984	25	303	1.989	40
220	1.832	30	1.8294	1.829	20	1.8314	1.829	20	1.9265	1.928	10	1.9362	1.940	10	027	1.932	12
208	1.799	3	1.8071	1.807	5	-	-	-	1.8846	1.884	5	1.9007	1.898	5	009	1.890	8
312	1.748	4	-	-	-	-	-	-	1.8340	1.834	30	1.8321	1.832	30	220	1.839	35
223	-	-	1.7464	1.747	10	1.7449	1.745	10	-	-	-	1.7443	1.744	10	223	1.750	16
217	-	-	-	-	-	-	-	-	1.7252	1.726	5	1.7241	1.724	5	312	1.730	12
312	1.726	8	-	-	-	-	-	-	1.6272	1.628	10	1.6278	1.629	10	134	1.632	12
314	1.634	6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
218	1.614	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
401	1.580	5	1.5779	1.578	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
402	1.563	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
226	1.550	13	1.5522	1.552	10	1.5443	1.546	15	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2010	1.530	13	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

(1) SMITH et al., 1973. (2) MUMME et al., 1966. * Datos propios.

Tabla 24.- Parámetros cristalinicos de amonio e hidroniojarosita citados en la bibliografía.

Referencia	$\text{NH}_4\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$			$\text{H}_3\text{OFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$		
	a_0	c_0	D_x	a_0	c_0	D_x
MUNME et al., 1966 (1)	-	-	-	7.356	17.010	3.00
SMITH et al., 1973 (1)	7.327	17.50	2.936	-	-	-
DUTRIZAC et al., 1976 (1)	7.33	17.37	2.66	7.35	16.99	3.01
ODUM et al., 1982 (1) *	7.266(4)	17.485(9)	-	-	-	-

(1) Sintéticos.

* $\% \text{NH}_4 = 2.69$

Tabla 25.- Constantes reticulares de amoniojarositas: $\text{NH}_4\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ y $(\text{NH}_3)_0.51(\text{H}_3\text{O})_0.49(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ e hidroniojarositas: $\text{H}_3\text{OFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ y $(\text{H}_3\text{O})_0.64(\text{NH}_4)_0.36\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$.

Composición	$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$V(\text{\AA}^3)$	c/a	$D_x(\text{gcm}^{-3})$
$\text{NH}_4\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ (1)	7.3174(7)	17.599(3)	816.1(1)	2.405	2.938
$(\text{NH}_4)_0.51(\text{H}_3\text{O})_0.49\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	7.326(2)	17.23(1)	801.0(6)	2.352	2.997
$\text{H}_3\text{OFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	7.336(2)	16.961(6)	790.5(5)	2.312	3.040
$(\text{H}_3\text{O})_0.64(\text{NH}_4)_0.36\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	7.329(3)	17.11(1)	795.6(7)	2.335	3.018

(1) Fase sintetizada con soluciones 2N de sulfato férrico y un 40% de hidróxido amónico 2N.

Tabla 26.- Parámetros cristalinicos de amoniojarositas.

Fórmula	% Sustitución isoéfrica	a(Å) (220)	c(Å) (006)
$\text{NH}_4\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ (40% NH_4OH 1N)	-	7.316	17.561
$\text{NH}_4\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ (40% NH_4OH 2N)	-	7.317	17.590
$\text{NH}_4\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ (40% NH_4OH 3N)	-	7.318	17.584
$(\text{NH}_4)_{0.95}(\text{H}_3\text{O})_{0.05}\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ (60% NH_4OH 2N)	5	7.310	17.521
$(\text{NH}_4)_{0.92}(\text{H}_3\text{O})_{0.08}\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ (60% NH_4OH 1N)	8	7.317	17.577
$(\text{NH}_4)_{0.92}(\text{H}_3\text{O})_{0.08}\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ (80% NH_4OH 2N)	8	7.315	17.485
$(\text{NH}_4)_{0.91}(\text{H}_3\text{O})_{0.09}\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ (20% NH_4OH 0.5N)	9	7.307	17.510
$(\text{NH}_4)_{0.84}(\text{H}_3\text{O})_{0.16}\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ (60% NH_4OH 3N)	16	7.320	17.498
$(\text{NH}_4)_{0.92}(\text{H}_3\text{O})_{0.18}\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ (40% NH_4OH 0.5N)	18	7.321	17.498
$(\text{NH}_4)_{0.79}(\text{H}_3\text{O})_{0.21}\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ (20% NH_4OH 1N)	21	7.316	17.443
$(\text{NH}_4)_{0.73}(\text{H}_3\text{O})_{0.27}\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ (5% NH_4OH 3N)	27	7.314	17.347
$(\text{NH}_4)_{0.51}(\text{H}_3\text{O})_{0.49}\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ (80% NH_4OH 1N)	49	7.317	17.231
$(\text{H}_3\text{O})_{0.64}(\text{NH}_4)_{0.36}\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ (5% NH_4OH 2N)	36	7.328	17.107

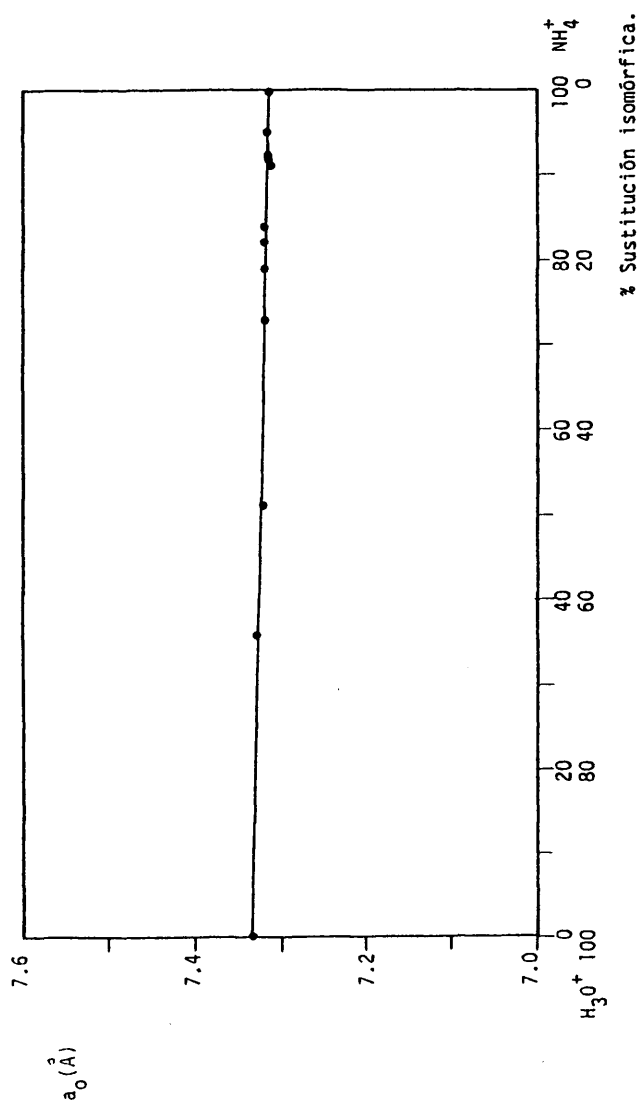


Fig. 15.- Variación del parámetro a_0 en función del contenido en NH_4^+ y H_3O^+ en amonio e hidroniojarositas sintéticas.

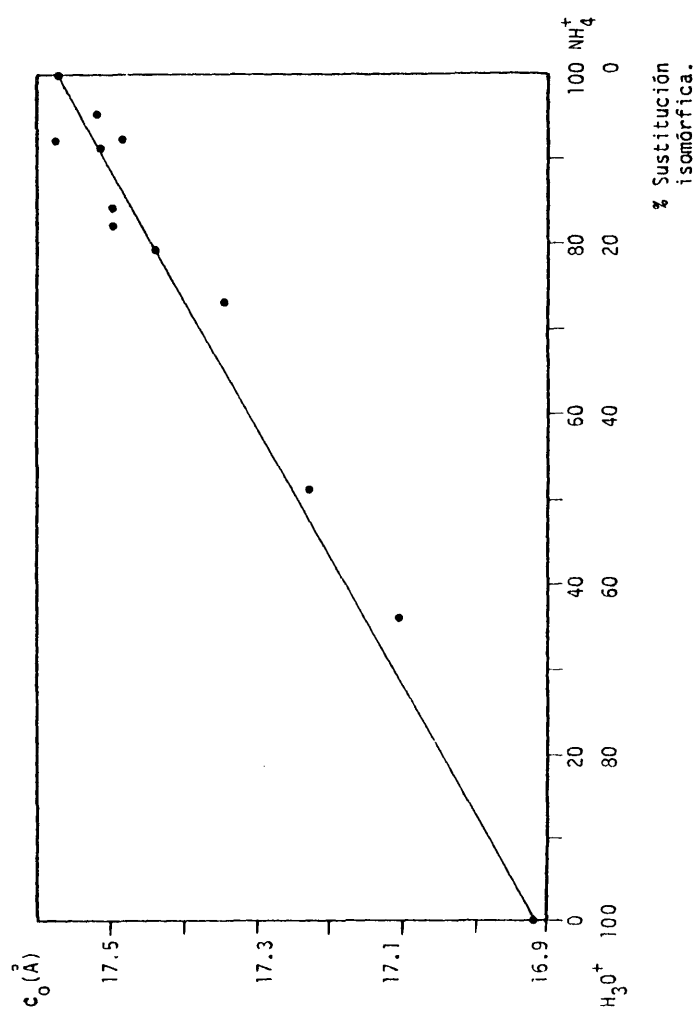


Fig. 16.- Variación del parámetro c_0 en función del contenido en NH_4^+ y H_3O^+ en amonio e hidroniojarositas sintéticas.

-111-

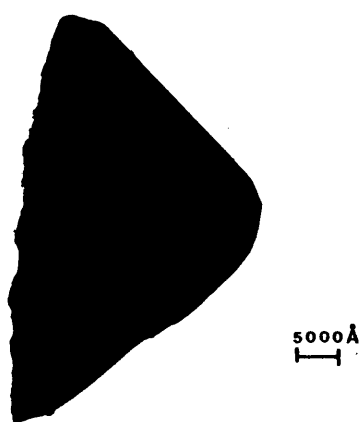


Fig.17.- Micrografia correspondiente a amoniojarosita.

Aumentos = 10×10^3 .



BIBLIOTECA

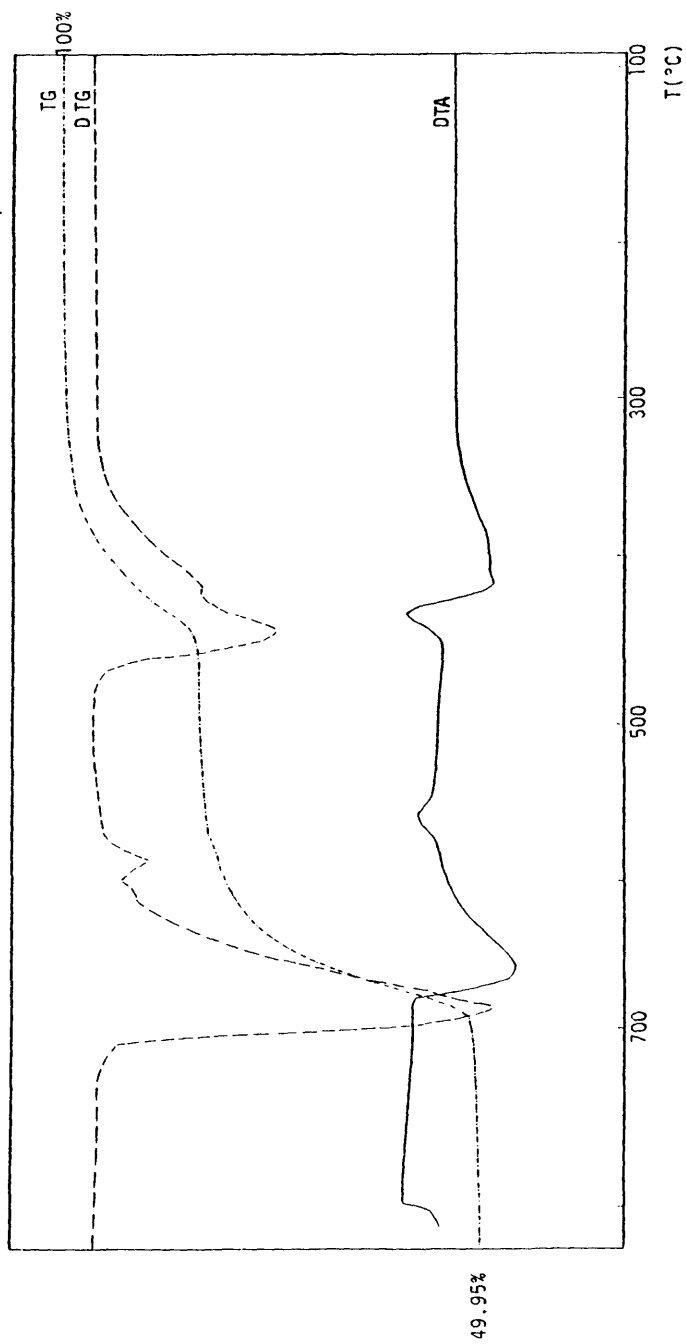


Fig. 18.- Termograma de amoniojarosita en corriente de aire (50 ml/min) con una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Tabla 27.- Esquema de descomposición de amoniojarosita, (velocidad de calentamiento = 10°C/min, Flujo de aire = 50 ml/min).

Rango de T(°C)	Pérdida de peso		Reacciones
	calc.	obs.	
260-480	16.68	16.40	$\text{NH}_4\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \longrightarrow 2/3\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 5/6\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{NH}_3 + 3.5\text{H}_2\text{O} +$
540-740	40.05	40.50	$3/2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 5/6\text{Fe}_2\text{O}_3 \longrightarrow 3/2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{SO}_3 +$

3.4. Sistema $SO_4^{2-} - Fe^{3+} - Cu^{2+} - Na^+ - H_2O$

3.4.1. Curvas de hidrólisis.

Como ya se ha dicho en el capítulo 2 de esta memoria, las concentraciones utilizadas para estas síntesis ha sido siempre la misma, 1N. En la figura 19 se representan las curvas de hidrólisis realizadas para las dos proporciones de Cu^{2+}/Fe^{3+} ensayadas: 1 y 3/2, comparándolas con la correspondiente a la hidrólisis con sosa 1N del sulfato férrico 1N. Se puede observar disminución en el rango de formación de natrojarosita al ir aumentando la cantidad de cobre en el medio.

En la curva de hidrólisis del sulfato férrico en ausencia de cobre, solo se obtienen en los márgenes de pH estudiados dos productos de hidrólisis: natrojarosita ($NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$) y goetita ($FeOOH$). El primero de estos productos precipita entre un pH superior a 1.5 y siempre inferior a 3, con unos márgenes de NaOH que se sitúan entre 2 y 39%. Por encima de pH = 3 se sitúa el campo de estabilidad del segundo producto de hidrólisis, goetita.

Las curvas de hidrólisis de Cu^{2+}/Fe^{3+} en las dos proporciones experimentadas 1:1 y 3/2, respectivamente, se observan tres posibles productos de hidrólisis: el primero sería natrojarosita, con unos márgenes muy estrechos de porcentaje de álcali, entre 2 y

23% y 2 y 20% para cada una de las series estudiadas $\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 1:1 y 3/2 respectivamente. Los márgenes de pH en estos casos serían también reducidos, ya que el pH inicial subiría hasta aproximadamente 2.2, por lo que se necesitará menor cantidad de sosa para alcanzar el pH de 3 donde comienza a aparecer el segundo producto de la hidrólisis: goetita.

La hidrólisis progresaría hasta obtenerse a pH mayores el óxido de hierro, estos márgenes de pH no son objeto de este trabajo.

A partir de los datos de pH obtenidos de la curva de hidrólisis, hemos establecido los porcentajes teóricos óptimos para precipitar natrojarosita en presencia del catión divalente Cu^{2+} , recogiendo dichos porcentajes en la tabla 28.

3.4.2. Síntesis e identificación.

En las tablas 29 y 30 se recogen las experiencias realizadas en función de la proporción de álcali y temperaturas empleadas.

Las experiencias que en difracción de rayos-X dieron fases cristalinas únicas, tanto natrojarositas como otras fases (Fe_2O_3 , FeOOH , etc.), llevan un número que se mantendrá siempre para su designación posterior.

En la tabla 29 con una relación de $\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 1 se observa que al aumentar la temperatura desde ambiente hasta 60 °C precipita natrojarosita en unos márgenes de álcali que no sobrepasan en ningún caso el 9%, por encima de este porcentaje precipita una mezcla de fases: natrojarosita y $\alpha\text{-FeOOH}$.

En el envejecimiento realizado a temperatura ambiente, en los dos primeros porcentajes de sosa (2 y 5%) no se obtienen precipitados y sólo es en el tercer punto (9% de NaOH) donde precipita natrojarosita (experiencia 1); por encima de este punto se obtienen dos precipitados amorfos, observándose mediante espectroscopía IR que la resolución de las bandas de absorción debidas a los sulfatos y al metal-oxígeno es mayor en el compuesto que tiene menor cantidad de sosa.

A una temperatura de 60 °C, dependiendo del procedimiento empleado en la síntesis se obtienen resultados diferentes. En el primer caso sólo precipita natrojarosita con un porcentaje de sosa del 9% (experiencia 2), y en el segundo caso este compuesto se obtiene con un 2, 5 y 9% de álcali (experiencias 3, 4 y 5), en ambos casos por encima del 9%, existe mezcla de fases: natrojarosita y goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$).

Por encima de estas temperaturas en el sistema $\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 1:1 no precipita natrojarosita como fase cristalina única, existiendo mezcla de fases salvo con un

23% de sosa y un envejecimiento realizado a 120 °C durante dos semanas que se obtiene únicamente α -Fe₂O₃ (experiencia 6).

De acuerdo con la tabla 30 y para la relación $\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{3+} \ 3/2$, sólo precipita natrojarosita a 60 °C en tubo cerrado (experiencia 7) cuando el porcentaje de NaOH es del 5%. En el resto de condiciones de temperatura, precipitan mezclas de fases, salvo a temperatura ambiente que se obtienen precipitados amorfos en todas las proporciones de sosa, que según sus espectros de IR presenta bandas de absorción de sulfatos y metal-oxígeno, aumentando la resolución de las mismas a medida que disminuye la cantidad de álcali empleado en la síntesis y a 120 °C con un 20% de sosa que precipita como fase única α -Fe₂O₃ (experiencia 8).

Los datos analíticos de las fases puras identificadas por difracción de rayos-X, tanto de natrojarosita como de α -Fe₂O₃, se recogen en las tablas 31 y 32.

Habida cuenta de los datos analíticos encontrados, se puede pensar que al transcribirlos a fórmulas químicas y por tanto a átomos por cien, los valores que se obtienen en dichas fórmulas no son significativos, por lo que carece de valor en algunos casos el número que indica la sustitución isomórfica, por este motivo se suprimen las fórmulas cuyos datos de sustitución isomórfica sean inferiores al 3%, expresándose en estos casos por el número de experiencia que lleva asignado cada compuesto.

DUTRIZAC et al., 1981 precipitan jarositas en los que la presencia de catión divalente es considerablemente inferior a las encontradas por nosotros en este trabajo.

También cabe observar que en los datos analíticos encontrados se pone de manifiesto la existencia de agua, situación que puede llamar la atención al comparar dichos datos con los teóricos de jarositas sintéticas. Esto se podría justificar como consecuencia de la entrada del catión divalente y por tanto con la necesidad del agua protónica para el equilibrio de cargas.

Los datos analíticos correspondientes a la experiencia 1 nos conducen a una fórmula aproximada de: $\text{Na}(\text{Fe}_{0.95}\text{Cu}_{0.05})_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 0.93\text{H}_2\text{O}$, los correspondientes a la experiencia 2 a: $\text{Na}(\text{Fe}_{0.97}\text{Cu}_{0.03})_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$.

Los datos de las experiencias 3, 4 y 5 dan porcentajes de sustitución isomórfica menores que el 3% anteriormente citado, por lo que solo se va a indicar dichos porcentajes y las moléculas de agua obtenidas, experiencia 3: $\text{Fe}_{0.99}\text{Cu}_{0.1}$ con $0.5 \text{ H}_2\text{O}$, la experiencia 4: $\text{Fe}_{0.98}\text{Cu}_{0.02}$ con $0.5 \text{ H}_2\text{O}$ y la experiencia 5: $\text{Fe}_{0.993}\text{Cu}_{0.007}$, aproximadamente el 0.7% de sustitución isomórfica con 1 molécula de agua.

Las experiencias 6 y 8 corresponden en los dos casos a óxidos de hierro, y el porcentaje de sustitu-

ción es de 3.6 y 2.5% respectivamente, obteniéndose unas fórmulas: $(\text{Fe}_{0.964}\text{Cu}_{0.036})_2\text{O}_3$ para la experiencia 6 y $(\text{Fe}_{0.975}\text{Cu}_{0.025})_2\text{O}_3$ para la experiencia 8.

La experiencia 7 presenta un porcentaje de sustitución isomórfica de Cu^{2+} por Fe^{3+} del 4.3%, con una fórmula de: $\text{Na}(\text{Fe}_{0.957}\text{Cu}_{0.043})_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ y con 0.74 moléculas de H_2O .

Los espaciados observados (d_o), junto con los calculados (d_c) por el programa X-ray L-SUCRE, las intensidades relativas (I/I_o) y el error relativo entre dichos espaciados ($\Delta\%$) correspondientes a natrojarositas dobles de las dos series ensayadas, se recogen en la tabla 33, comparándose con los datos dados por DJTRIZAC et al., 1976, para natrojarositas sintéticas, y la natrojarosita obtenida por nosotros en idénticas condiciones que las de la serie $\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, pero en ausencia del catión divalente. De las muestras 1, 2, 3, 4, 5 y 7, que por difracción de rayos-X y por microscopía electrónica dieron fases cristalinas únicas y una vez realizados los análisis químicos para determinar las correspondientes estequiometrías, se calcularon los parámetros de la celdilla unidad con el fin de comparar dichos parámetros con los correspondientes a natrojarosita sintética (DJTRIZAC et al., 1976) y poder observar el efecto de la sustitución isomórfica de Fe^{3+} por Cu^{2+} en estos compuestos.

Los resultados del refinamiento de los parámetros, junto con la relación c/a , el volumen de la celdilla unidad y la densidad, calculada a partir de todos estos datos y del valor del número de moléculas por celdilla unidad, y que en este caso es $Z = 3$ (DJTRIZAC et al., 1976), para las dos proporciones de $\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ estudiadas, se recogen en las tablas 34 y 35.

Con objeto de obtener datos comparativos, se ha sintetizado una natrojarosita en las mismas condiciones experimentales que las de $\text{M}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, cuyas constantes cristalográficas también se recogen en las tablas 34 y 35.

El estudio por microscopía electrónica y difracción de electrones de estas muestras (experiencias 1, 2, 3, 4, 5 y 7) confirman en todos los casos los resultados obtenidos por difracción de rayos-X, la existencia de una sola fase cristalina.

En las figuras 20a y 20b, se presenta el diagrama de difracción de electrones según el eje de zona $[3\bar{3}0]$ correspondiente a la experiencia 1 $\text{Na}(\text{Fe}_{0.950}\text{Cu}_{0.050})(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 0.9\text{H}_2\text{O}$ y la imagen correspondiente a dicho diagrama de difracción. Las figuras 20a y 20c, presentan la morfología característica de estos compuestos.

En la experiencia 2 $\text{Na}(\text{Fe}_{0.970}\text{Cu}_{0.030})_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ la forma de los cristales no está tan definida como puede apreciarse en la figura 21a, cuyo

diagrama de difracción de electrones correspondiente según el eje de zona [050], aparece en la figura 21b.

En las figuras 22b, 22c y 22d se muestran los diagramas de difracción de electrones según los ejes de zona [300], $[\bar{1}12]$ y $[4\bar{1}\bar{1}]$ respectivamente; la morfología de la experiencia 3, se muestra en la figura 22a.

La morfología de las experiencias 4 y 5 se observa en las figuras 23a y 24a, los diagramas de difracción de electrones correspondientes según los ejes de zona $[22\bar{1}]$ y $[3\bar{3}0]$ aparecen en las figuras 23b y 24b.

La experiencia 7, $\text{Na}(\text{Fe}_{0.957}\text{Cu}_{0.043})_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ muestra la morfología característica de natrojarosita, figura 25a, en las figuras 25b, 25c, 25d se recogen los diagramas de difracción de electrones según los ejes de zona [003], $[\bar{1}12]$ y $[2\bar{1}\bar{1}]$, siendo el diagrama de la figura 25b, el de un plano basal.

En la serie $\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 1:1, es decir en las experiencias 1, 2, 3, 4 y 5, se observa que al aumentar la temperatura los cristales pierden sus morfologías características, ya que a temperatura ambiente (experiencia 1) es donde se dan las mejores formas cristalinas. En la serie $\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 3:2 sólo existe una experiencia que haya dado una natrojarosita doble (experiencia 7) y su morfología es la típica de estos compuestos.

3.4.3. Descomposición térmica.

Se ha realizado el estudio del comportamiento térmico de las muestras 1, 2, 3, 4, 5 y 7, correspondientes a natrojarositas dobles de Fe^{3+} y Cu^{2+} , desde temperatura ambiente hasta 800 °C, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min. en corriente de aire.

En el capítulo 3.1.2. se ha descrito el esquema de descomposición de natrojarosita con una velocidad de calentamiento de 2°C/min. (tabla 11); así mismo, con el fin de obtener datos comparativos con las natrojarositas dobles se ha registrado el termograma de dicho compuesto ($\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 0.4\text{H}_2\text{O}$) a 10°C/min. en corriente de aire. Ambos termogramas (2 y 10°C/min.) son similares; aunque el realizado a velocidad más rápida (10°C/min.) no recoge la última etapa de la descomposición, la correspondiente a la formación del óxido de hierro por finalizar a 800 °C.

El esquema de descomposición de natrojarosita $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 0.4\text{H}_2\text{O}$ obtenido a partir del termograma (fig. 26 y 27) registrado a 10°C/min. se recoge en la tabla 36. Con este rango de temperatura la descomposición transcurre en tres etapas, la primera correspondiente a la pérdida de OH^- , la segunda a la descomposición del sulfato doble formado en la etapa anterior y la tercera y última corresponde a la formación del óxido de hierro ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) como residuo final, esta última etapa siempre a temperaturas superiores a 800 °C, por lo que en el esquema de descomposición

recogido en la tabla 36 no aparece esta última etapa.

Con la velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min.}$, el proceso exotérmico debido a la transición de fase del óxido de hierro de ϵ a α no aparece recogido en el termograma.

En la primera etapa de la descomposición entre 232 y 461°C se observan en DTG tres máximos a 274 , 424 y 447°C . El registrado a temperatura más baja (274°C) corresponde a la pérdida del agua de cristalización (0.4 moléculas de H_2O), y los dos últimos que transcurren de forma simultánea se deben a la pérdida de los OH^- , en forma de tres moléculas de agua, formándose el sulfato doble de hierro y sodio, descrito en un capítulo anterior y el óxido de hierro. Las temperaturas a que se registran los máximos de DTA, todos endotérmicos, son: 243 , 395 y 416°C .

La segunda etapa entre 484 y 722°C la curva de DTG presenta un máximo muy pronunciado e intenso (como corresponde a la cuantía de la pérdida de peso registrada) y dos hombros, a unas temperaturas de 632 , 675 y 692°C , siendo la temperatura intermedia (675°C) la del máximo más intenso. En DTA las temperaturas de los máximos son: 602 , 645 y 671°C . En esta etapa se produce la descomposición del sulfato doble, para formarse sulfato de sodio y óxido de hierro, siendo la pérdida de peso debida a SO_3 .

Una vez estudiado el comportamiento térmico de

natrojarosita pura: $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 0.4\text{H}_2\text{O}$ se estudia el de las fases dobles, para ello se ha comparado por una parte las curvas de TG y DTG de estas fases (1, 2, 3, 4, 5 y 7) con las correspondientes a la fase sin sustitución isomórfica, como se muestra en las figuras 26a y 26b.

Las curvas de DTA (análisis termodiferencial) se recogen en las figuras 27a y 27b.

Del estudio de los esquemas de descomposición de estos compuestos se ratifica la existencia de agua de cristalización en su estructura, estando los datos obtenidos a partir de la descomposición térmica en concordancia con los analíticos. En la tabla 37 se muestran los esquemas de descomposición de las muestras 1, 2, 3, 4, 5 y 7 obtenidos a partir de los termogramas de las figuras

Los máximos observados en DTA son todos de tipo endotérmico, no registrándose el proceso exotérmico atribuible a la transformación de fase del óxido de hierro debido a la velocidad con que se registra el termograma ($10^\circ\text{C}/\text{min.}$) como ya se indicó anteriormente en el caso de natrojarosita sin cobre en su estructura.

Las temperaturas a que tienen lugar los máximos del análisis termodiferencial y termogravimétrico se recogen en la tabla 38, comparándose con la temperatura de la fase pura: $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 0.4\text{H}_2\text{O}$.

Los máximos de DTA y DTG se han agrupado de

acuerdo con el esquema de descomposición descrito en la tabla 36. Las primeras temperaturas corresponden a la pérdida de agua, tanto el agua de cristalización, como los OH^- presentes en la estructura de las jarositas (seis grupos OH^- que se pierden como tres moléculas de agua). El segundo grupo de temperaturas corresponde a la pérdida de grupos SO_3 exactamente $3/2$, correspondientes a los sulfatos integrantes del $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ que pasa a óxido de hierro.

El proceso de descomposición de natrojarositas dobles de Fe^{3+} y Cu^{2+} de forma general transcurre: por encima de 150°C (entre 151 y 263°C según la experiencia) estos compuestos empiezan a deshidratarse, obteniéndose las fases anhidras, para inmediatamente descomponerse formando el sulfato doble de hierro y sodio ($\text{NaFe}(\text{SO}_4)_2$) y el óxido de hierro (Fe_2O_3). Entre 466 y 539°C , depende también de las experiencias, se descompone este sulfato doble, para formarse sulfato de sodio y óxido de hierro, siempre a temperaturas inferiores a 800°C (entre 721 y 796°C).

En los residuos obtenidos a 800°C donde terminan los termogramas realizados, existe la mezcla de fases ya citada: sulfato de sodio y óxido de hierro (α), identificado mediante difracción de rayos-X; el cobre que, en un principio entraba en la estructura de las natrojarositas sustituyendo al hierro, podría estar sustituyéndole también en el óxido de hierro (esto se ha visto en la tabla 32) o como una fase ais-

lada como óxido de cobre, pero si esto fuera así su porcentaje es tan pequeño que no se detecta por difracción de rayos-X.

Se ha realizado el análisis químico del cobre existente en estos residuos que ha dado unos resultados concordantes con el cobre inicial, pero no indica en que fase se encuentra.

3.4.4. *Discusión.*

Se ha comprobado la existencia de sustitución isomórfica en natrojarosita de hierro trivalente por cobre divalente, observándose que dicha sustitución se produce en un rango muy estrecho, en ningún caso de los estudiados sobrepasa el 5%. Asimismo se ha visto que las condiciones de precipitación de natrojarositas dobles de hierro y cobre son también estrechas, ya que solo se forma en nuestras condiciones experimentales como fase cristalina única, entre temperatura ambiente y 60 °C, con unos porcentajes de álcali (NaOH) que están comprendidos entre el 2 y el 9%, correspondiendo los porcentajes más altos a las fases envejecidas a temperatura ambiente. También se ha comprobado que en el sistema $[\text{Fe}^{3+}-\text{Cu}^{2+}-\text{SO}_4^{2-}-\text{Na}^+-\text{H}_2\text{O}]$ la relación catión divalente/catión trivalente es fundamental, ya que el mayor número de fases cristalinas únicas, tipo natrojarosita, se han obtenido cuando dicha relación es 1/1.

DUTRIZAC et al., 1981, sintetizan plumbojarositas en presencia de cloruro de cobre, encontrando un 0.5% de dicho catión en los análisis químicos de las plumbojarositas; en jarositas de metales alcalinos el porcentaje máximo que encuentra en los análisis químicos es del 0.21%. En nuestras condiciones se ha encontrado como máximo un 1.64% de cobre, lo que implicaría que un 5% de los huecos octaédricos del hierro en la estructura, estarían ocupados por cobre divalente.

La presencia de dicho catión divalente debe provocar, en todo caso, un defecto de carga que, de acuerdo con las condiciones experimentales establecidas, solo puede compensarse, en parte, por la presencia de agua de cristalización. Cabe pensar que este agua, entraría en la estructura como agua protonica (H_3O^+). Su existencia vendría confirmada por los análisis químicos (tablas 31 y 32) y el estudio termogravimétrico y termodiferencial (figuras 26a y 26b y tablas 37 y 38).

Asimismo, se ha encontrado cobre en los análisis químicos de los dos óxidos de hierro obtenidos, encontrándose en estos casos un 3.6% como máximo de sustitución isomórfica, con un porcentaje de cobre analítico del 2.45%.

En el examen realizado mediante microscopía electrónica y difracción de electrones, se confirma la existencia de fases cristalinas únicas, en los casos citados (experiencias 1 a 7) correspondientes a natrojarositas en unos casos y a óxido de hierro en los otros dos casos. La morfología que presentan normalmente, son secciones con simetría hexagonal aparente, correspondientes en la mayoría de los casos a planos basales, ya que estos compuestos presentan exfoliación en la dirección (0001).

Se ha observado que existen algunas variaciones en los parámetros de la red. La tendencia general del parámetro a_0 es una ligera disminución desde la

experiencia correspondiente a la mayor sustitución isomórfica, 5% (experiencia 1) $a_0 = 7.309(3) \text{ \AA}$ al parámetro a_0 de la natrojarosita pura, $a_0 = 7.298(3) \text{ \AA}$. La tendencia del parámetro c_0 es similar a la del a_0 , aunque algo más acusada; oscila entre $16.657(6) \text{ \AA}$ para la experiencia 1 con un 5% de cobre en la estructura y $16.556(7) \text{ \AA}$ para natrojarosita pura.

En el estudio realizado por TG, DTG y DTA se observa que, como norma general, el proceso de descomposición comienza a temperaturas ligeramente más altas que la correspondiente a natrojarosita pura, pero en todos los casos el segundo proceso, correspondiente a la pérdida de SO_3 con formación de sulfato de sodio y óxido de hierro, termina apreciablemente a mayor temperatura para la natrojarosita doble que para la pura (772° para la experiencia 1 y 722° para la natrojarosita pura).

Las temperaturas de los máximos, tanto en DTG como en DTA, son aproximadamente del mismo orden en natrojarositas dobles que en natrojarosita pura.

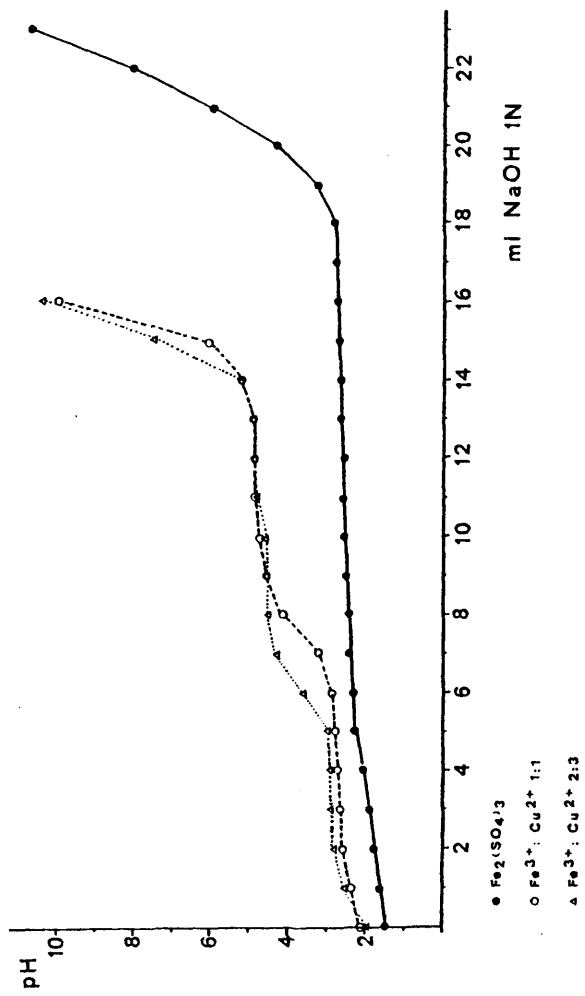


Fig. 19.- Curvas de hidrólisis de sulfato férrico con sulfato de cobre en las relaciones 1/0, 1/1 y 2/3, respectivamente.

Tabla 28.- Porcentajes de NaOH (1N) y pH de precipitación de
natrojarosita en el sistema $[SO_4^{2-}-Fe^{3+}-Cu^{2+}-Na^+-H_2O]$.

Cu/Fe 1:1		Cu/Fe 3:2	
%NaOH añadido	pH	%NaOH añadido	pH
2.0	2.21	2.0	2.24
5.0	2.35	5.0	2.44
9.0	2.60	9.0	2.76
16.5	2.76	15.0	2.80
23.0	2.86	20.0	2.85

Tabla 29.- Experiencias realizadas en el sistema $[SO_4^{2-}-Fe^{3+}-Cu^{2+}-Na^+-H_2O]$ con una relación Cu^{2+}/Fe^{3+} 1/1.

$\frac{\%NaOH}{T(^{\circ}C)}$	2	5	9	16.5	23
ambiente	—	—	Natrojarosita Exp.1	Amorfo	Amorfo
50	Natrojarosita + calcantita	Natrojarosita + fase amorfa Fe	Natrojarosita Exp.2	Natrojarosita + α -FeOOH	α -FeOOH + $Fe_4SO_4(OH)_{10}$
60*	Natrojarosita Exp.3	Natrojarosita Exp.4	Natrojarosita Exp.5	Natrojarosita + α -FeOOH	Natrojarosita + α -FeOOH
90*	Natrojarosita + $Fe_4SO_4(OH)_{10}$	Natrojarosita + fase amorfa Fe	Natrojarosita + α -FeOOH	Natrojarosita + α -FeOOH	Natrojarosita + α -FeOOH+ α - Fe_2O_3
120*	Natrojarosita + α -FeOOH	Natrojarosita + α -FeOOH	Natrojarosita + α -FeOOH	α -FeOOH + α - Fe_2O_3	α - Fe_2O_3 Exp.6

*Tubo sellado

-No hay precipitado

Tabla 30.- Experiencias realizadas en el sistema $[SO_4^{2-}-Fe^{3+}-Cu^{2+}-Na^+-H_2O]$ con una relación Cu^{2+}/Fe^{3+} 3/2.

$\frac{\%NaOH}{T(^{\circ}C)}$	2	5	9	15	20
ambiente	—	—	Amorfo	Amorfo	Amorfo
60	Natrojarosita + fase amorfa Fe	Natrojarosita + Exp.7	Natrojarosita + fase amorfa Fe	Natrojarosita + α -FeOOH	α -FeOOH + Natrojarosita
60*	Natrojarosita + $Fe_4SO_4(OH)_{10}$	Natrojarosita + α -FeOOH	Natrojarosita + α -FeOOH	Natrojarosita + α -FeOOH	α -FeOOH + Natrojarosita
90*	Natrojarosita + $Fe_4SO_4(OH)_{10}$	Natrojarosita + α -FeOOH	Natrojarosita + α -FeOOH	α -FeOOH + Natrojarosita	α -FeOOH + Natrojarosita
120*	Natrojarosita + α -FeOOH	Natrojarosita + α -FeOOH	Natrojarosita + α -FeOOH	α -Fe ₂ O ₃ + α -FeOOH	α -Fe ₂ O ₃ Exp.8

*Tubo sellado

-No hay precipitado

Tabla 31.- Análisis químico de las fases cristalinas precipitadas con una relación $\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 1/1.

	%Teóricos Matrojarosita	Exp.1	Exp.2	Exp.3	Exp.4	Exp.5	Exp.6	%Teóricos $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
%Fe ³⁺	34.60	31.29	31.57	34.33	32.42	32.28	67.40	69.94
%Cu ²⁺	-	1.64	0.90	0.31	0.69	0.21	2.45	-
%SO ₄ ²⁻	39.61	39.20	39.13	39.50	39.51	39.45	-	-
%Na ⁺	4.74	4.55	4.40	4.45	4.71	4.52	-	-
%OH _* ⁻	21.05	23.32	24.0	21.41	22.67	23.54	-	-
%O ²⁻	-	-	-	-	-	-	30.15	30.06

* Porcentaje calculado por diferencia

Tabla 32.- Análisis químico de las fases cristalinas únicas precipitadas con una relación $\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 3/2.

	%Teóricos Matrojarosita	Exp.7	Exp.8	%Teóricos $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
%Fe ³⁺	34.60	31.03	68.19	69.94
%Cu ²⁺	-	1.40	1.74	-
%SO ₄ ²⁻	39.61	39.5	-	-
%Na ⁺	4.74	4.70	-	-
%OH _* ⁻	21.05	23.37	-	-
%O ²⁻	-	-	30.07	30.06

* Porcentajes calculados por diferencia

Tabla 33.- Espaciados observados ($d_o/\text{\AA}$) y calculados ($d_c/\text{\AA}$) de natrojarositas del sistema $[\text{SO}_4^{2-}-\text{Fe}^{3+}-\text{Cu}^{2+}-\text{Na}^+-\text{H}_2\text{O}]$.

Natrojarosita syn ASTM 30-1203			Natrojarosita $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$			Exp. 1			
hkl	d_o	I/I_o	d_o	d_c	I/I_o	d_o	d_c	I/I_o	$\Delta\%$
101	5.94	30	5.88	5.905	24	5.90	5.917	15	0.7
003	5.57	40	5.51	5.519	42	5.53	5.522	30	0.7
012	5.06	90	5.01	5.024	100	5.03	5.039	75	0.5
110	3.66	30	3.64	3.649	11	3.65	3.654	15	0.2
104	3.49	20	3.46	3.463	13	3.47	3.479	10	0.5
021	3.12	90	3.10	3.104	88	3.11	3.109	95	0.3
113	3.06	100	3.04	3.042	90	3.05	3.053	100	0.3
202	2.960	20	2.929	2.9525	12	2.952	2.9585	10	0.3
015				2.9331			2.9481		
006	2.783	30	2.757	2.7594	18	2.772	2.7762	20	0.4
024	2.527	30	2.509	2.5118	25	2.519	2.5198	20	0.3
122	2.308	10	-	-	-	2.296	2.2995	5	0.5
107	2.236	50	2.214	2.2151	29	2.225	2.2274	30	0.5
303	1.979	50	1.968	1.9683	23	1.973	1.9723	35	0.3
027	1.909	30	1.893	1.8936	20	1.901	1.9020	10	0.4
009	1.857	10	-	-	-	1.848	1.8508	5	0.5
220	1.834	50	1.825	1.8246	26	1.828	1.8273	35	0.3
208				1.7324			1.7394		
223	1.743	20	1.733	1.7313	9	1.738	1.7337	10	0.3
312	1.724	20	1.716	1.7150	10	1.718	1.7178	5	0.3
217	1.693	5	-	-	-	-	-	-	-
119	1.657	5	-	-	-	-	-	-	-
134	1.623	20	-	-	-	1.619	1.6177	5	0.2
401				-	-		1.5753		
128	1.578	20	-	-	-	1.572	1.5706	5	0.4
042				1.5521			1.5546		
315	1.560	20	1.552	1.5493	11	1.555	1.5531	10	0.3
226	1.532	30	1.523	1.5220	14	1.527	1.5263	15	0.3
404	1.484	10	-	-	-	-	-	-	-
0210				1.4665			1.4740		
0111	1.479	40	1.468	1.4642	13	1.474	1.4727	15	0.3

Tabla 33.- Espaciados observados ($d_o/\text{\AA}$) y calculados ($d_c/\text{\AA}$) de natrojarositas del sistema $[\text{SO}_4^{2-}-\text{Fe}^{3+}-\text{Cu}^{2+}-\text{Na}^+-\text{H}_2\text{O}]$. (Continuación).

Exp. 2				Exp. 3				Exp. 4			
d_o	d_c	$1/1_o$	$\Delta\%$	d_o	d_c	$1/1_o$	$\Delta\%$	d_o	d_c	$1/1_o$	$\Delta\%$
5.90	5.915	20	0.7	5.87	5.906	15	1.2	5.89	5.912	20	0.8
5.53	5.548	45	0.7	5.52	5.544	30	0.9	5.51	5.541	30	1.0
5.02	5.037	95	0.8	5.01	5.031	55	0.9	5.01	5.034	90	1.0
3.65	3.653	15	0.2	3.63	3.648	10	0.8	3.65	3.652	15	0.3
3.47	3.477	10	0.5	3.46	3.474	10	0.8	3.47	3.473	15	0.6
3.11	3.108	100	0.3	3.09	3.104	80	0.9	3.10	3.107	95	0.6
3.05	3.051	95	0.3	3.04	3.047	100	0.6	3.04	3.049	100	0.6
2.954	2.9574				2.9532				2.9562		
	2.9460	15	0.2	2.945	2.9437	20	0.5	2.950	2.9430	15	0.3
2.769	2.7739	35	0.5	2.773	2.7723	25	0.3	2.769	2.7706	20	0.5
2.517	2.5185	25	0.4	2.514	2.5156	30	0.5	2.515	2.5170	20	0.5
-	-	-	-	-	-	-	-	2.293	2.2916	5	0.6
2.223	2.2257	35	0.1	2.228	2.2242	40	0.3	2.223	2.2233	25	0.6
1.971	1.9716	35	0.4	1.969	1.9688	40	0.5	1.970	1.9708	30	0.4
1.900	1.9008	10	0.5	1.903	1.8990	20	0.3	1.898	1.8991	15	0.6
1.849	1.8493	10	0.4	1.854	1.8482	10	0.2	-	-	-	-
1.827	1.8267	30	0.4	1.825	1.8239	45	0.5	1.826	1.8261	35	0.4
1.735	1.7383				1.7368			1.735	1.7367		
	1.7351	10	0.4	1.736	1.7326	10	0.4		1.7344	15	0.4
1.718	1.7173	10	0.3	1.712	1.7147	10	0.7	1.718	1.7167	10	0.3
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1.617	1.6171	5	0.4	1.617	1.6148	15	0.4	1.617	1.6164	10	0.4
1.571	1.5749				1.5725				1.5744		
	1.5697	10	0.4	1.574	1.5681	20	0.2	1.572	1.5681	10	0.4
1.554	1.5541	10	0.4	1.554	1.5518	20	0.4	1.553	1.5536	10	0.4
	1.5525				1.5504				1.5517		
1.526	1.5256	15	0.4	1.527	1.5237	25	0.3	1.526	1.5248	10	0.4
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1.473	1.4729	15	0.4	1.478	1.4718	30	0.07	1.474	1.4715	15	0.3
	1.4716				1.4707				1.4699		

Tabla 33.- Espaciados observados ($d_o/\text{\AA}$) y calculados ($d_c/\text{\AA}$) de natrojarositas del sistema $[\text{SO}_4^{2-}-\text{Fe}^{3+}-\text{Cu}^{2+}-\text{Na}^+-\text{H}_2\text{O}]$. (Continuación).

Exp. 5				Exp. 7			
d_o	d_c	I/I_o	$\Delta\%$	d_o	d_c	I/I_o	$\Delta\%$
5.90	5.916	20	0.7	5.90	5.915	15	0.6
5.52	5.545	30	0.9	5.53	5.541	40	0.5
5.02	5.037	95	0.8	5.03	5.036	85	0.5
3.65	3.654	15	0.3	3.65	3.654	15	0.3
3.47	3.476	10	0.6	3.47	3.474	10	0.5
3.10	3.109	100	0.6	3.11	3.109	95	0.3
3.05	3.051	95	0.3	3.05	3.051	100	0.3
2.950	2.9579	15	0.3	2.953	2.9578	15	0.3
	2.9452				2.9434		
2.769	2.7727	20	0.5	2.773	2.7706	20	0.3
2.516	2.5185	20	0.4	2.517	2.5179	20	0.4
2.295	2.2991	30	0.5	2.294	2.2991	5	0.6
2.223	2.2250	15	0.6	2.225	2.2235	25	0.5
1.972	1.9719	30	0.3	1.972	1.9718	30	0.3
1.900	1.9004	10	0.5	1.901	1.8995	10	0.4
1.847	1.8485	25	0.5	-	-	-	-
1.827	1.8272	25	0.4	1.827	1.8273	31	0.4
	1.7379				1.7370		
1.736	1.7354	30	0.4	1.736	1.7353	10	0.4
1.718	1.7176	10	0.3	1.718	1.7177	10	0.3
1.686	1.6860	5	0.4	-	-	-	-
1.649	1.6494	5	0.5	-	-	-	-
1.618	1.6173	5	0.3	1.617	1.6172	5	0.3
	1.5772				1.5753		
1.572	1.5695	10	0.4	1.574	1.5688	5	0.2
	1.5545				1.5545		
1.555	1.5526	10	0.3	1.554	1.5524	10	0.4
1.525	1.5257	15	0.4	1.525	1.5254	13	0.4
-	-	-	-	-	-	-	-
1.473	1.4726	15	0.4	-	-	-	-
	1.4710						

Tabla 3A.- Constantes reticulares de natrojarositas del sistema $[\text{SO}_4^{2-}\text{-Fe}^{3+}\text{-Cu}^{2+}\text{-Na}^+\text{-H}_2\text{O}]$ con una relación $\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 1/1.

Exp.	Fórmula	%Sustitución isomórfica	a (Å)	c (Å)	c/A	V (Å ³)	D _x (g/cm ³)
-	$\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ (1)	-	7.329(2)	16.703(4)	2.279	777.0	3.11
-	$\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ (2)	-	7.298(3)	16.556(7)	2.269	763.7(5)	3.167
1	$\text{Na}(\text{Fe}_{0.950}\text{Cu}_{0.050})_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 0.93\text{H}_2\text{O}$	5	7.309(3)	16.657(6)	2.279	770.6(5)	3.229
2	$\text{Na}(\text{Fe}_{0.970}\text{Cu}_{0.030})_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 1.11\text{H}_2\text{O}$	3	7.307(3)	16.643(7)	2.278	769.5(5)	3.309
3	$\text{Fe}_{0.990}\text{Cu}_{0.010}^*$	1	7.295(6)	16.63(2)	2.280	766(1)	3.218
4	$\text{Fe}_{0.980}\text{Cu}_{0.020}^*$	2	7.305(4)	16.62(1)	2.275	768.2(7)	3.210
5	$\text{Fe}_{0.993}\text{Cu}_{0.007}^*$	0.65	7.308(3)	16.636(7)	2.276	769.6(7)	3.259

(1) Sintetizada por OUIRIZAC et al., 1976.

(2) Sintetizada por nosotros en condiciones experimentales idénticas a las utilizadas para las series con metal divalente.

(*) Los valores correspondientes a las experiencias 3, 4 y 5 tienen sólo un carácter indicativo de los porcentajes de sustitución Fe/Cu mínimos alcanzados. Con todo, estos porcentajes mínimos son netamente superiores a los publicados por OUIRIZAC, 1981.

Tabla 35.- Constantes reticulares de natrojarositas del sistema $[\text{SO}_4^{2-}\text{Fe}^{3+}\text{Cu}^{2+}\text{Na}^+\text{H}_2\text{O}]$ con una relación $\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 3/2$.

Exp.	Fórmula	%Sustitución isomórfica	a(Å)	c(Å)	c/A	V(Å ³)	D (g/cm ³)
-	$\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ (1)	-	7.329(2)	16.703(4)	2.279	777.0	3.11
-	$\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ (2)	-	7.298(3)	16.556(7)	2.289	763.7(5)	3.167
7	$\text{Na}(\text{Fe}_{0.957}^{\text{Cu}}\text{SO}_4)_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 0.74\text{H}_2\text{O}$	4.3	7.309(3)	16.623	2.274	769.1(4)	3.237

(1) Sintetizada por OUIRIZAC et al., 1976.

(2) Sintetizada por nosotros en condiciones experimentales idénticas a las utilizadas para las series con metal divalente.

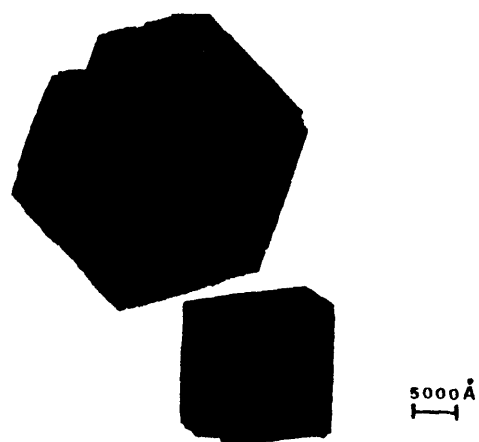


Fig. 20a.- Micrografía de $\text{Na}(\text{Fe}_{0.95}\text{Cu}_{0.05})_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 0.9\text{H}_2\text{O}$. Aumentos = 10×10^3 .

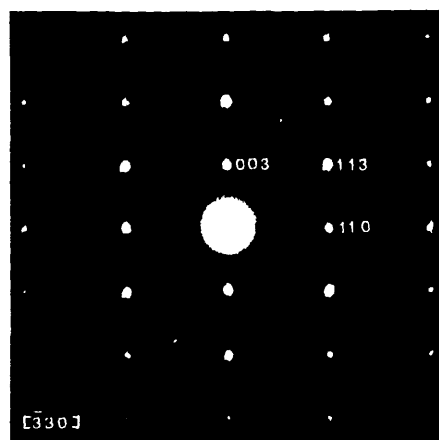


Fig. 20b.- Diagrama de difracción de la imagen anterior según el eje de zona $[\bar{3}30]$.

-141-

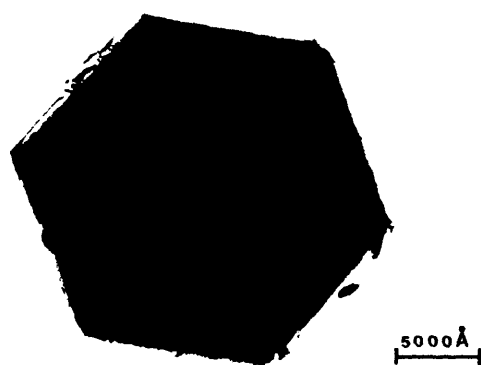


Fig. 20c.- Micrografia de $\text{Na}(\text{Fe}_{0.95}\text{Cu}_{0.05})_3(\text{OH})_6 \cdot 0.9\text{H}_2\text{O}$.
Aumentos = 20×10^3 .

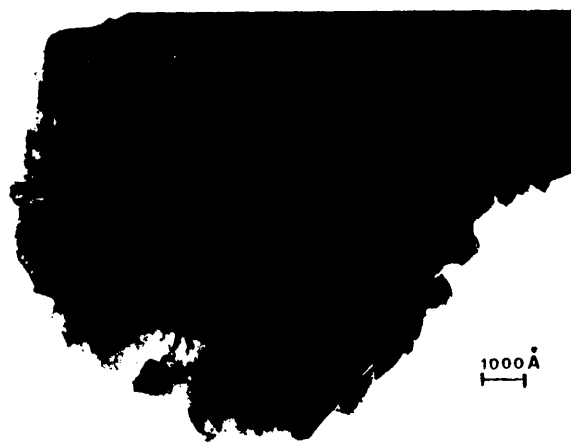


Fig. 21a.- Micrografía de $\text{Na}(\text{Fe}_{0.97}\text{Cu}_{0.03})_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$. Aumentos = 50×10^3 .

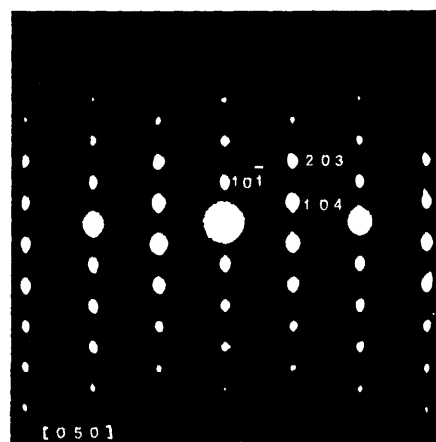


Fig. 21b.- Diagrama de difracción según [050],
correspondiente a la imagen anterior

-143-



Fig. 22a.- Micrografía de la experiencia 3. Aumentos = 15×10^3 .

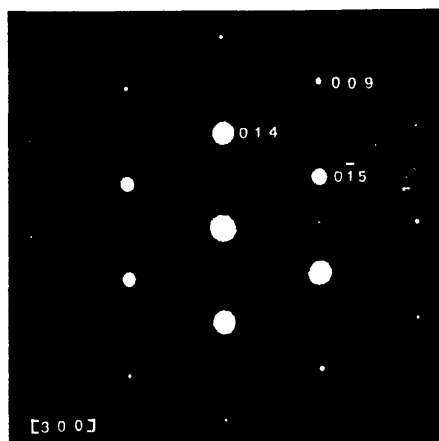


Fig. 22b.- Diagrama de difracción correspondiente a la imagen anterior según el eje de zona [300].

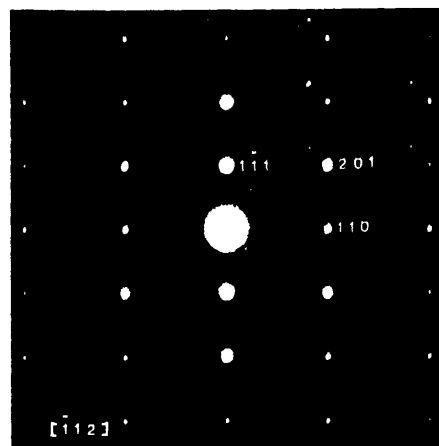


Fig. 22c.- Diagrama de difracción según $[112]$ de la experiencia 3 (1% de Cu^{2+}).

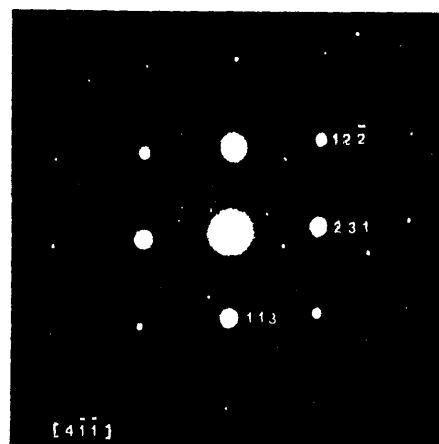


Fig. 22d.- Diagrama de difracción según $[411]$ del compuesto de las figuras anteriores.



Fig. 23a.- Micrografia de natrojarosita correspondiente a la experiencia 4. Aumentos = 60×10^3 .

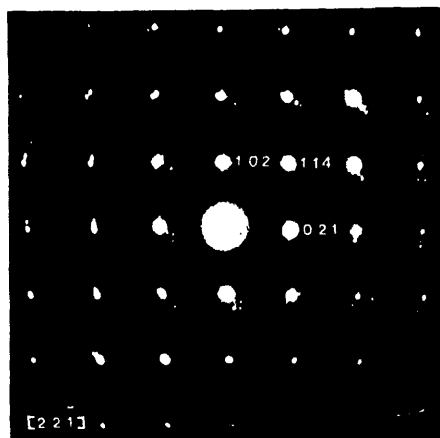


Fig. 23b.- Diagrama de difracción según $[2\bar{1}\bar{1}]$.



Fig. 24a.- Micrografía de la experiencia 5. Aumentos = 15×10^3 .

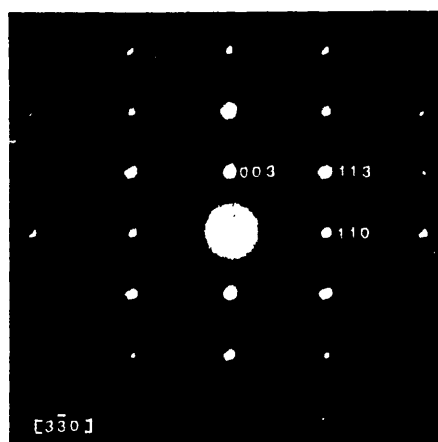


Fig. 24b.- Diagrama de difracción según el eje de zona $[3\bar{3}0]$.

-147-

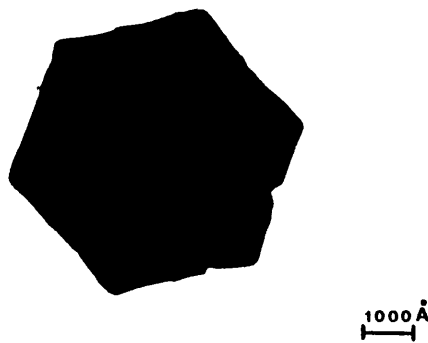


Fig. 25a.- Micrografía de $\text{Na}(\text{Fe}_{0.957}\text{Cu}_{0.043})_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$. Aumentos = 60×10^3 .

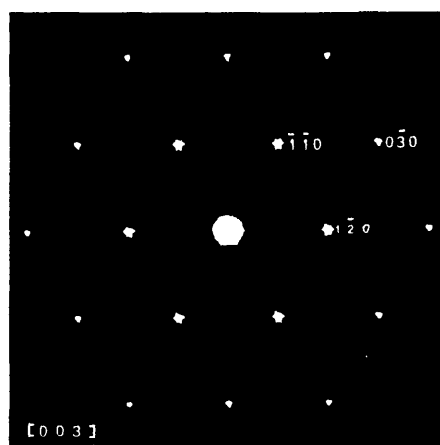


Fig. 25 b.- Diagrama de difracción del plano basal según el eje de zona $[003]$.

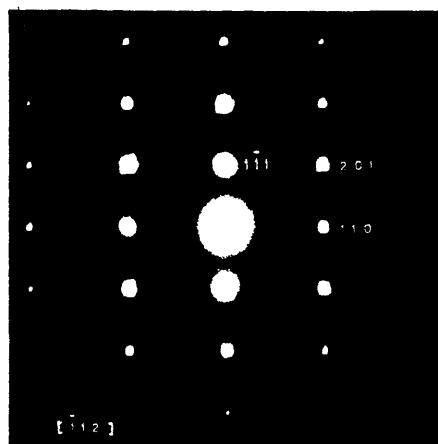


Fig. 25c.- Diagrama de difracción según $[112]$.

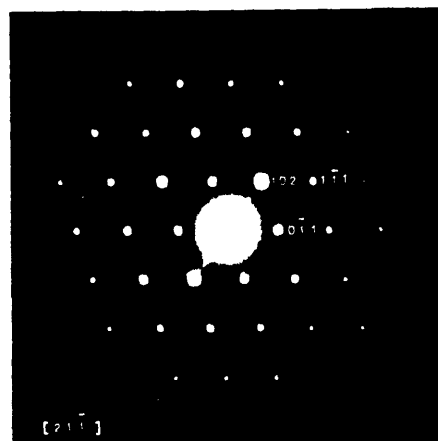


Fig. 25d.- Diagrama de difracción según el eje de zona $[211]$.

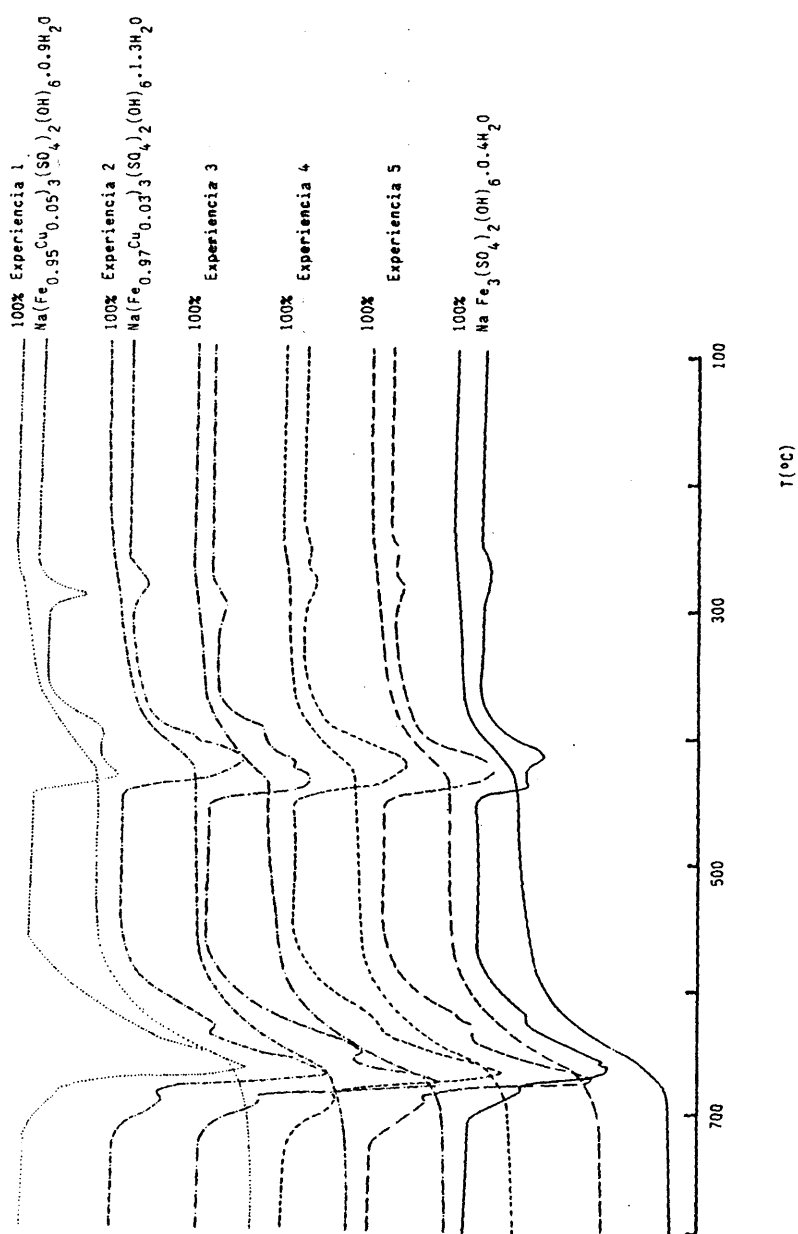


Fig. 26a.- TG y DTG de natrojarositas con una relación $\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 1/1.

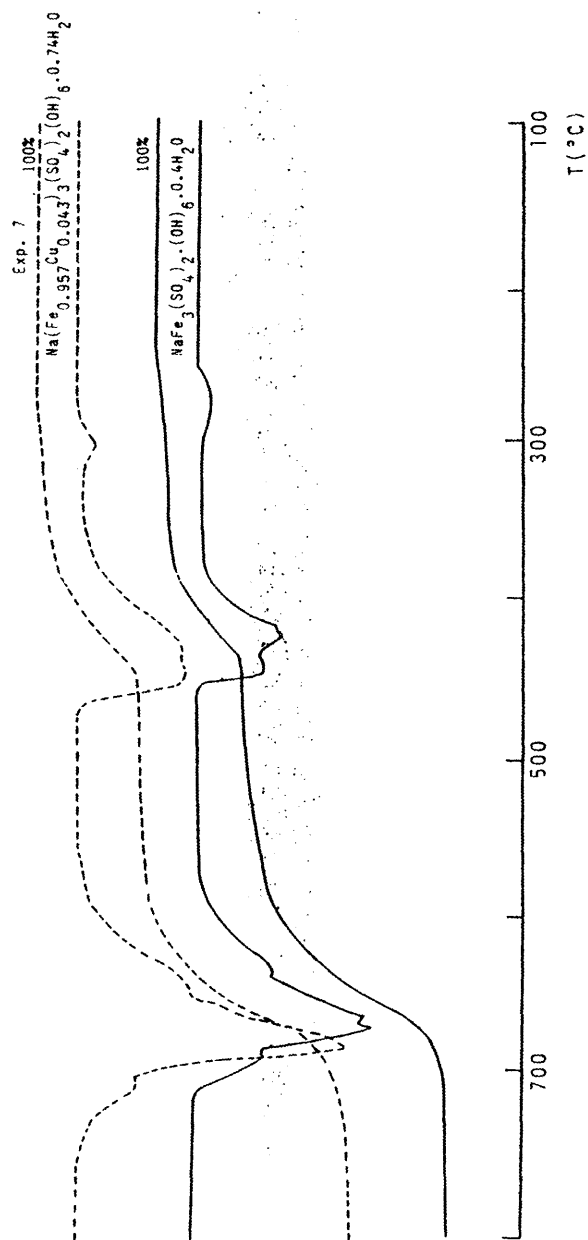


Fig. 26b.- TG y DTG de natrojarosita con una relación $\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{3+} \ 3/2$

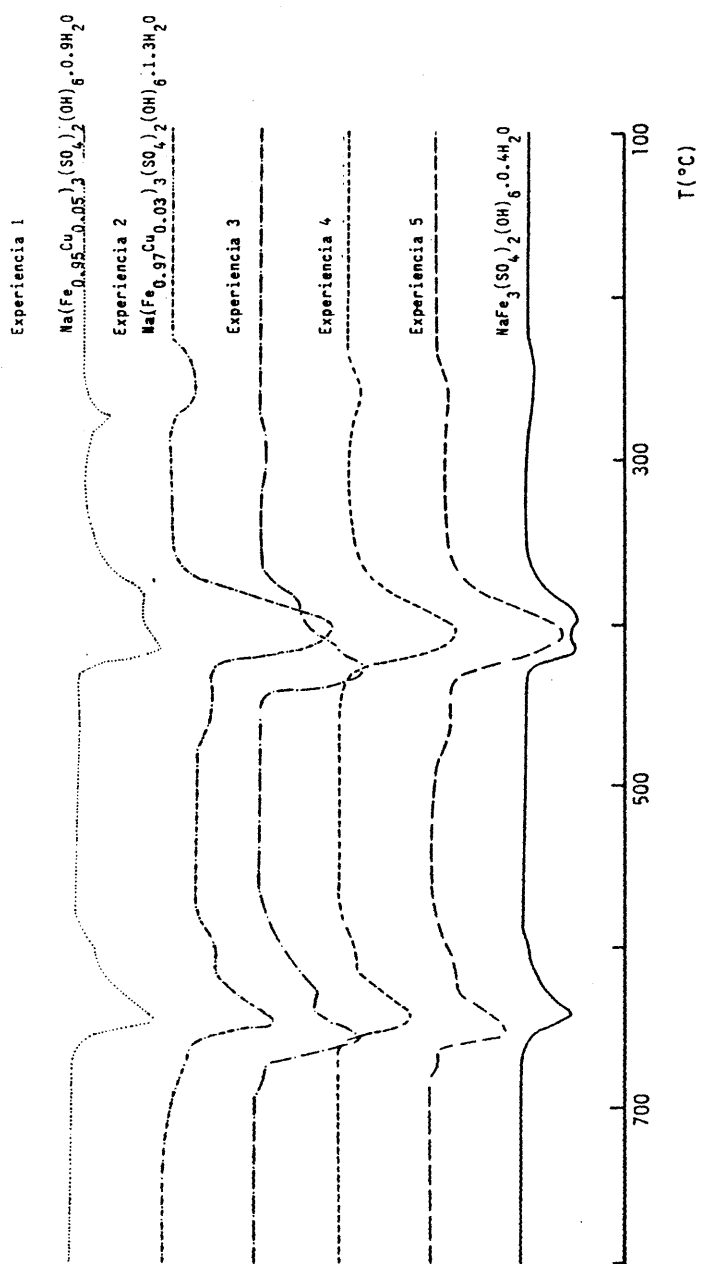


Fig.27a.-DTA de natrojarosita con una relación $\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 1/1.

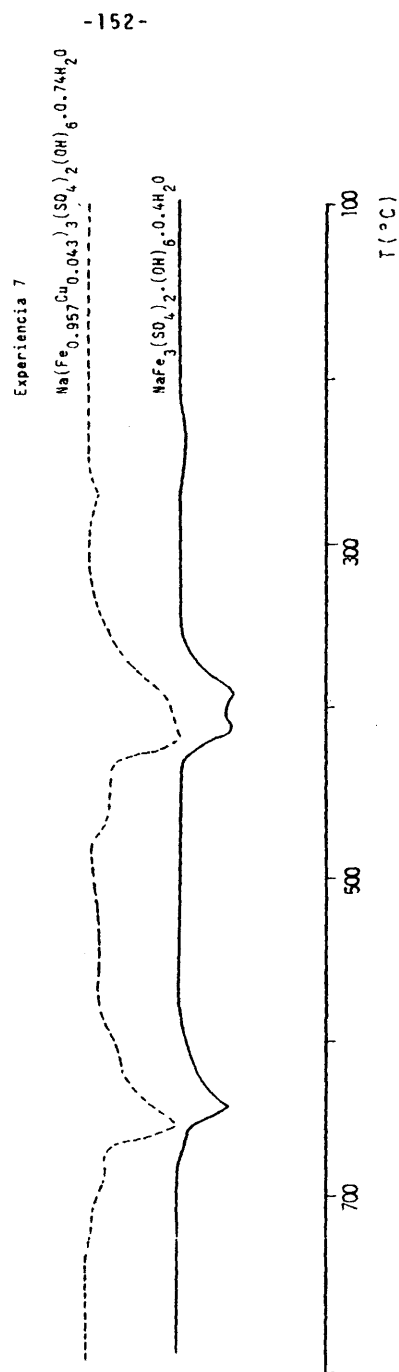


Fig. 27b.- DTA de natrojarositas con una relación $\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{3+} \ 3/2$.

Tabla 36.- Esquema de descomposición de natrojarosita: $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 0.4\text{H}_2\text{O}$ (velocidad de calentamiento $\sim 10^\circ\text{C}/\text{min.}$)

Rangos de T(°C)	Pérdidas de peso		Reacciones
	calc.	obs.	
232-461	12.44	12.44	$\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 0.4\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{NaFe}(\text{SO}_4)_2 + \text{e-Fe}_2\text{O}_3 + 3.4\text{H}_2\text{O} +$
232-722	36.84	36.36	$\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 0.4\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \frac{1}{2}\text{Na}_2(\text{SO}_4) + 3/2\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + 3/2\text{SO}_3 +$

Tabla 37.- Esquemas de descomposición de natrojarositas con una relación $\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 1/1 y 3/2.

Exp.	Fórmula	xSustitución isomérica	Rango de T(°C)	xPérdidas de peso		Pérdidas
				calc.	obs.	
1	$\text{Na}(\text{Fe}_{0.95}\text{Cu}_{0.05})_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 0.9\text{H}_2\text{O}$	5	191-466	13.98	14.03	$3.9\text{H}_2\text{O}$
			466-772	37.87	39.07	$3/2\text{SO}_3$
2	$\text{Na}(\text{Fe}_{0.97}\text{Cu}_{0.03})_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$	3	151-475	15.34	15.34	$4.3\text{H}_2\text{O}$
			508-759	39.00	39.66	$3/2\text{SO}_3$
3	$\text{Fe}_{0.990}\text{Cu}_{0.010}$	1	263-454	12.85	12.86	$3.53\text{H}_2\text{O}$
			480-743	37.12	39.79	$3/2\text{SO}_3$
4	$\text{Fe}_{0.980}\text{Cu}_{0.020}$	2	204-530	12.81	12.81	$3.52\text{H}_2\text{O}$
			530-776	37.08	38.36	$3/2\text{SO}_3$
5	$\text{Fe}_{0.993}\text{Cu}_{0.007}$	0.7	151-521	14.30	14.46	$4\text{H}_2\text{O}$
			552-763	38.12	38.60	$3/2\text{SO}_3$
7	$\text{Na}(\text{Fe}_{0.957}\text{Cu}_{0.043})_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$	4.3	248-500	13.37	13.38	$3.7\text{H}_2\text{O}$
			539-769	37.45	37.64	$3/2\text{SO}_3$

Tabla 38.- Temperaturas (°C) de los máximos de las curvas de DTA y DTG de natrojarositas con una relación $\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 1/1 y 3/2.

Exp.	Fórmula	%Sustitución isomórfica	T(°C) DTA	T(°C) DTG
-	$\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 0.4\text{H}_2\text{O}$	-	243, 395, 416 602, 645, 671	274, 424, 447 632*, 675, 692*
1	$\text{Na}(\text{Fe}_{0.95}\text{Cu}_{0.05})_3(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_6 \cdot 0.9\text{H}_2\text{O}$	5	269, 380, 419 641	296, 404*, 440 673
2	$\text{Na}(\text{Fe}_{0.9}\text{Cu}_{0.1})_3(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_6 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$	3	263, 401 608, 647, 682	290, 424 639*, 675, 701*
3	$\text{Fe}_{0.990}\text{Cu}_{0.010}$	1	274, 370, 395, 419 624, 645, 675	300, 395*, 419*, 438 654*, 680, 701*
4	$\text{Fe}_{0.980}\text{Cu}_{0.020}$	2	258, 404 604, 649, 680	284, 433 632*, 675, 705*
5	$\text{Fe}_{0.993}\text{Cu}_{0.007}$	0.7	263, 404, 466 610, 649, 680	254, 284, 433 637*, 680, 701*
7	$\text{Na}(\text{Fe}_{0.957}\text{Cu}_{0.043})_3(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_6 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$	4.3	269, 400, 419 600, 649, 680	300, 424*, 447 641*, 680, 705*

* hombro;

3.5. Sistema $SO_4^{2-}-Fe^{3+}-Zn^{2+}-Na^+-H_2O$

3.5.1. Curvas de hidrólisis.

Las concentraciones utilizadas para la síntesis fueron siempre las mismas, 1N, por lo que las curvas de hidrólisis se realizaron en esta concentración pero en dos proporciones diferentes de hierro y zinc: Zn^{2+}/Fe^{3+} 1/1 y 3/2, como en todos los casos de precipitación de natrojarosita en presencia de cationes divalentes. La figura 28 recoge ambas curvas comparándolas con la correspondiente a la hidrólisis del sulfato férrico con NaOH 1N.

En la figura 28 se puede observar la notable disminución del rango de formación de natrojarosita en presencia de zinc. Como ya se dijo en el capítulo dedicado al estudio de natrojarosita, la curva de hidrólisis de este compuesto presenta dos productos: natrojarosita y goetita, el primer producto precipita a pH siempre inferiores a 3, con un margen de sosa para concentraciones 1N de 2 al 39% y la goetita que precipita a pH superiores a 3.

En las curvas de hidrólisis de Zn^{2+}/Fe^{3+} : 1/1 y 3/2, se aprecian tres posibles productos de hidrólisis: natrojarosita en primer lugar, con unos márgenes de álcali que oscilan entre el 2 y 26% y 2 y 21.5% respectivamente, el pH alcanzado con el máximo porcentaje de sosa es de 2.73, que no supera el límite de

formación de goetita.

El segundo producto es goetita, siendo el tercer producto el óxido de hierro, consecuencia de la progresión de la hidrólisis.

Con los datos de pH obtenidos de las curvas de hidrólisis, se han establecido los porcentajes de álcali para precipitar natrojarosita con zinc, estos datos se expresan en la tabla 39.

3.5.2. Síntesis e identificación.

En las tablas 40 y 41 se muestran los resultados obtenidos del estudio mediante difracción de rayos X de las experiencias realizadas en función del porcentaje de sosa, de las temperaturas y tiempos de envejecimiento utilizados.

Las experiencias que en difracción de rayos-X dieron una sola fase cristalina llevan asignado un número, con objeto de facilitar la utilización de figuras y tablas.

En los resultados de las experiencias realizadas con una relación Zn^{2+}/Fe^{3+} 1/1 no precipita natrojarosita como fase cristalina única con porcentajes superiores al 9%, pero la temperatura a la que se realizan las experiencias también es un factor condicionante en los márgenes de formación de este compuesto, ya que: a temperatura ambiente no existe precipitado¹ en las dos proporciones más bajas de NaOH

(2 y 5%), formándose natrojarosita con el 9% de álcali añadido (Experiencia 9), si el envejecimiento se realiza a 60 °C en un matraz Erlenmeyer, se forma esta fase con un 2 y un 5% de sosa (Experiencias 10 y 11), mientras que en los tratamientos realizados en tubo sellado a 60 °C sólo se obtiene natrojarosita con el menor porcentaje de álcali, 2% (Experiencia 12).

Por encima de los citados porcentajes coprecipitan dos fases: natrojarosita y α -FeOOH, salvo cuando la temperatura de los tratamientos es de 120 °C y con los porcentajes más altos de NaOH que precipitan goetita y hemetites (α -FeOOH y α -Fe₂O₃) (20 y 26% de NaOH) y con una temperatura de 90 °C, y una proporción de álcali en el medio del 2% que las fases que se obtienen son Natrojarosita y Fe₄(OH)₁₀SO₄.

Cuando la relación Zn^{2+}/Fe^{3+} es 3/2 la situación que aparece es similar que la observada en la relación 1/1. Precipita natrojarosita desde temperatura ambiente hasta 60 °C inclusive, sin superar nunca el 9% de álcali en el medio.

A temperatura ambiente se obtiene esta fase con un 9% de NaOH (Experiencia 13), por debajo de este porcentaje no existe producto de hidrólisis precipitado, y por encima del 9% precipita natrojarosita mezclada con goetita (α -FeOOH).

Se obtiene natrojarosita a 60 °C en matraz con un 2 y un 5% de NaOH (Experiencias 14 y 15) y por

encima mezcla de las dos fases anteriormente indicadas. Si el envejecimiento se realiza en tubo sellado a 60 °C, se obtiene el citado compuesto sólo con el 5% de sosa (Experiencia 16), por debajo coexiste con $\text{Fe}_4(\text{OH})_{10}\text{SO}_4$ y por encima con $\alpha\text{-FeOOH}$.

Con una temperatura de envejecimiento de 90 °C se obtiene natrojarosita mezclada con goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$) por debajo del 15% de NaOH, porque con este porcentaje precipita $\alpha\text{-FeOOH}$ como fase cristalina única (Experiencia 17). Los porcentajes superiores de sosa para esta temperatura (18 y 21.5%) y todos los porcentajes de sosa de las experiencias realizadas a 120 °C, dieron unos difractogramas de rayos-X correspondientes a $\alpha\text{-FeOOH}$, pero al realizar el análisis químico de todas estas experiencias se observó que los análisis de hierro nunca superaban el 50%; siendo el porcentaje teórico de hierro para goetita de 62.86; lo que indica la existencia de una fase que no difracta a los rayos-X, que es la responsable de la disminución de este porcentaje.

Los datos analíticos de las fases cristalinas puras: natrojarosita y $\alpha\text{-FeOOH}$ se resumen en las tablas 42 y 43, para las dos relaciones estudiadas $\text{Zn}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 1/1 y 3/2 respectivamente.

Al igual que en el caso anteriormente estudiado de natrojarositas dobles de hierro y cobre, al transcribir los datos analíticos a fórmulas cristaloquímicas, (átomos por cien) los valores obtenidos no son signifi-

cativos, y en el caso particular que nos ocupa, con mayor sentido que en el del cobre, ya que los porcentajes de sustitución son aún más pequeños, no sobrepasando el 3.2%. Por este motivo, solo se escribe la fórmula resultante de aquellas experiencias que hayan alcanzado el máximo porcentaje de sustitución isomórfica $\text{Zn}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (3.2%). De la misma forma que en los datos analíticos del sistema $[\text{SO}_4^{2-}-\text{Fe}^{3+}-\text{Cu}^{2+}-\text{Na}^+-\text{H}_2\text{O}]$ se ponía de manifiesto la existencia de agua de cristalización, en este sistema $[\text{SO}_4^{2-}-\text{Fe}^{3+}-\text{Zn}^{2+}-\text{Na}^+-\text{H}_2\text{O}]$ también se muestra la presencia de dicha agua.

A continuación se detalla la relación del porcentaje de sustitución de cada experiencia, así como el número de moléculas de agua y en los casos oportunos la fórmula cristaloquímica; la experiencia 9 tiene una sustitución isomórfica de Zn^{2+} por Fe^{3+} del 0.6%, con una molécula de H_2O ; las experiencias 10 y 11, presentan una sustitución isomórfica de 0.1 y 0.2% respectivamente, así como 0.5 y 0.6 moléculas de agua en cada caso. La experiencia 12 es una natrojarosita con un porcentaje de sustitución isomórfica del 2.3 % y 0.75 moléculas de agua.

Dentro de las experiencias obtenidas con una relación $\text{Zn}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 3/2 tenemos la 13 con una sustitución del 3.2 %, por lo que su fórmula podía ser: $\text{Na}(\text{Fe}_{0.968}\text{Zn}_{0.032})_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 0.9\text{H}_2\text{O}$. Las experiencias 13, 14 y 15 presentan una sustitución del 1% para la primera y del 0.8 % para las dos últimas, en cuanto al

número de moléculas de agua tienen: 0.80, 0.55 y 0.90 respectivamente.

La experiencia 16 corresponde a una goetita con un 5 % de sustitución isomórfica de Zn^{2+} por Fe^{3+} , lo que conduce a una fórmula $(\text{Fe}_{0.95}\text{Zn}_{0.05})\text{OOH}$.

De los análisis realizados por difracción de rayos-X y del refinamiento efectuado mediante el programa de cálculo X-ray L-SUCRE, se obtienen los espaciados observados, los calculados, y los parámetros cristalinos para cada uno de los compuestos correspondientes a natrojarositas dobles de Fe-Zn. En las tablas 44 y 45 se recogen los datos correspondientes a espaciados observados, d_o (Å), espaciados calculados, d_c (Å), índices de Miller (hkl), intensidades relativas (I/I_o) y el error relativo ($\Delta\%$) existente entre los espaciados observados y los espaciados dados por DUTRIZAC et al., 1976, en ASTM.

A partir de los datos de las tablas 44 y 45 y los correspondientes pesos moleculares se calcularon las constantes de celdilla de las natrojarositas con sustitución isomórfica de Zn^{2+} por Fe^{3+} , en las tablas 46 y 47 se recogen dichas constantes junto con la relación c/a y la densidad calculada a partir de estos datos y del número de fórmulas por celdilla unidad, que en el caso de jarositas es $Z = 3$ (DUTRIZAC et al., 1976) para las dos relaciones estudiadas $\text{Zn}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 1/1 y 3/2. Estos datos se comparan con la natrojarosita citada por DUTRIZAC y con la obtenida en esta memoria

sin presencia de cationes divalentes, pero en las mismas condiciones de síntesis que éstos.

Las experiencias 9 a 16, ambas inclusive, se han estudiado por difracción de electrones y microscopía electrónica, poniéndose de manifiesto, en las experiencias indicadas, la existencia en estas natrojarositas de una sola fase cristalina.

En la figura 29a se representa la imagen correspondiente a la experiencia 9, compuestos con un porcentaje de sustitución del 0.6 %, en la 29b el diagrama de difracción según el eje de zona $[0\ 10\ 0]$ y en la figura 21c la difracción según el eje $[51\bar{2}]$.

En la experiencia 12, la figura 30a pone de manifiesto su morfología y en las figuras 30b y 30c se indican los diagramas de difracción de electrones según los ejes de zona $[42\bar{1}]$ y $[21\bar{1}]$. Como ya se indicó anteriormente esta experiencia tiene un porcentaje de sustitución del 2.3 %.

En la experiencia 13, de fórmula: $\text{Na}(\text{Fe}_{0.968}\text{Zn}_{0.032})_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 0.88\text{H}_2\text{O}$, su morfología se muestra en las figuras 31a y 31d, que como en los casos anteriores son típicos de jarositas, en las figuras 31b y 31c se exponen los diagramas de difracción de electrones según los ejes de zona $[\bar{7}41]$ y $[12\bar{1}]$.

La morfología de la fase correspondiente a la experiencia 14 se observa en las figuras 32a y 32c, el diagrama de difracción de electrones según el

eje de zona $[\bar{2}21]$ aparece en la figura 32b. En la experiencia 15, en las figuras 33a y 33c, se muestran dos micrografías correspondientes a dicha natrojarosita, estando representado en la figura 33b el diagrama de difracción según el plano $[001]$ del cristal de la figura 33a.

La figura 34b muestra el diagrama de difracción según $[84\bar{1}]$ así como la imagen correspondiente a dicho eje de zona en la figura 34a de la experiencia 16. En las figuras 34c y 34d, se muestran la micrografía y el diagrama de difracción según el eje de zona $[21\bar{1}]$ en los dos casos. Todas las micrografías pertenecen al mismo cristal.

3.5.3. Descomposición térmica

Se han estudiado mediante TG, DTG y DTA las muestras correspondientes a natrojarositas dobles de Fe y Zn, experiencias 8, 9, 12, 13, 14 y 18 desde temperatura ambiente hasta 800°C en corriente de aire con una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

En los termogramas se confirma la presencia de agua de cristalización detectada en los análisis químicos, estando ambos porcentajes en concordancia con la descomposición de natrojarositas dobles que transcurre de forma similar a la de natrojarosita.

En la figura 35a aparecen las curvas de TG y DTG correspondientes a una relación $\text{Zn}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 1/1, mientras que en la figura 35b las correspondientes a la relación $\text{Zn}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 3/2. En las figuras 36a y 36b se muestran las curvas de DTA correspondientes a ambas relaciones respectivamente. En todos los casos se comparan con el termograma de natrojarosita pura ($\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 0.4\text{H}_2\text{O}$).

Los esquemas de descomposición propuestos a partir de los termogramas, se recogen en la tabla 48, para las dos proporciones de $\text{Zn}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ utilizadas.

Todos los máximos observados en DTA son endotérmicos, en la tabla 49 se recogen las temperaturas de dichos máximos, junto con las temperaturas de los respectivos efectos en DTG.

Los máximos de DTA y DTG están agrupados en dos grupos, de acuerdo con el esquema de descomposición propuesto en la tabla 36 para este tipo de compuestos.

La temperatura más baja en DTA y DTG, alrededor de 275 °C, que oscila de 258 a 269 °C en DTA, y 258 a 295 °C en DTG corresponde a la pérdida del agua de cristalización. En algunos casos, como en las experiencias 12 y 14, esta pérdida se produce de forma continua no apreciándose ningún máximo definido.

La siguiente pérdida correspondiente a los OH^- , que ocasiona el desmoronamiento de la estructura de hidroxisal de las jarositas, puede producirse en uno o dos efectos endotérmicos, aunque en TG se observa una sola etapa. Las temperaturas de los máximos en DTA oscilan entre 390 y 419 °C, mientras que en DTG se encuentran en el rango 414 a 443 °C.

Dependiendo de las muestras consideradas, la temperatura a la que finaliza la etapa anteriormente descrita, oscila entre 456 °C para las experiencias 9 y 13 y 508 °C para la experiencia 14.

Desde la temperatura ambiente hasta 500 °C aproximadamente, se produce la deshidratación y pérdida de OH^- de las natrojarositas dobles de Fe y Zn. A 500 °C aproximadamente en la identificación realizada por difracción de rayos-X, se observa la presencia de $\text{FeNa}(\text{SO}_4)_2$ y Fe_2O_3 , el zinc está sustituyendo al hierro en cualquiera de las dos fases obtenidas.

El segundo proceso indicado en el esquema de descomposición que implica la pérdida de SO_3 correspondiente a la destrucción del sulfato férrico para dar óxido de hierro, se realiza en tres efectos endotérmicos que quedan englobados dentro del mismo proceso. Las temperaturas iniciales correspondientes a la pérdida de SO_3 oscilan entre 456 y 508 °C.

Los tres efectos indicados podrían corresponderse con: destrucción del sulfato doble de Fe y Na con formación de sulfato férrico y sulfato de sodio y descomposición del sulfato férrico para transformarse en $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematites), siendo en este último proceso en el que se pierde SO_3 . La temperatura final de este proceso oscila entre 713 y 740 °C.

Los máximos endotérmicos (DTA) oscilan entre 597 y 619 °C para el primero, 645 y 654 °C para el segundo y 671 y 684 °C para el tercero. Los máximos en DTG se sitúan: entre 628 y 645 °C el primero (hombro), 671 y 680 °C el segundo y 692 y 705 °C el tercero (hombro).

Como en el caso del sistema $[\text{Fe}^{3+}\text{-Cu}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-Na}^+\text{-H}_2\text{O}]$, se han realizado los difractogramas de los residuos a 800 °C, correspondiendo en todos los casos a la mezcla de gases: sulfato de sodio y hematites ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Así mismo se ha realizado el análisis químico de Fe y Zn siendo los resultados concordantes con los porcentajes de dichos elementos en las natrojarositas dobles iniciales.

3.5.4. *Discusión.*

En el sistema $\{SO_4^{2-}-Fe^{3+}-Zn^{2+}-Na^+-H_2O\}$ precipitan natrojarositas como fases cristalinas únicas que incorporan en su estructura el zinc como catión divalente, pero los márgenes de sustitución de Zn^{2+} por Fe^{3+} no son extensos, sino más bien limitados a unos estrechos porcentajes, que en este caso no sobrepasan el 3.2 % de sustitución de Zn^{2+} por hierro trivalente.

La influencia de la temperatura es decisiva, ya que sólo precipita natrojarosita doble de hierro y zinc, como en el caso del sistema $\{SO_4^{2-}-Fe^{3+}-Cu^{2+}-Na^+-H_2O\}$ a temperatura ambiente y a 60 °C, con porcentajes de álcali que no sobrepasan en ningún caso el 9 %. En este caso no existe una influencia clara de las relaciones catión divalente/catión trivalente, ya que en los dos casos estudiados Zn^{2+}/Fe^{3+} 1/1 y 3/2 precipitan el mismo número de fases únicas, a las mismas temperaturas y con los mismos porcentajes de álcali en solución.

DUTRIZAC, 1981, precipita jarositas en medio clorhídrico relacionadas con procesos hidrometalúrgicos e indica que los cationes divalentes como Cu, Ni, Co, Zn y Cd, involucrados en dichos procesos sustituyen al hierro trivalente, ya que las proporciones de sodio se mantienen constantes. En las condiciones que experimenta: soluciones 1 y 2M del cloruro del metal divalente, el máximo porcentaje analítico que encuentra es en el caso del Zn del 0.02 %.

Nosotros, en nuestras condiciones experimentales, hemos encontrado porcentajes de zinc que oscilan entre 0.03 y 1.06, dichos porcentajes son en todos los casos más altos que los encontrados por DJTRIZAC et al., 1981. El porcentaje analítico de Zn más alto, 1.06, conduce a un porcentaje de sustitución isomórfica de Zn^{2+} por Fe^{3+} del 3.2%.

En este sistema se ha encontrado también como fase cristalina única goetita, en las siguientes condiciones de síntesis: relación $\text{Zn}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 1/1, 15% de álcali en solución y un envejecimiento de tres semanas a 90 °C, en esta fase se ha determinado zinc, con un porcentaje analítico de 2.96%, que transformado en porcentaje de sustitución isomórfica supone un 5 % de Zn^{2+} .

Los valores de las constantes de celdilla en las natrojarositas dobles de zinc y hierro varían desde el término con mayor porcentaje de sustitución isomórfica hasta la natrojarosita pura, ambos parámetros, a_0 y c_0 , disminuyen de forma general desde las natrojarositas con sustitución de Zn^{2+} por Fe^{3+} hasta las natrojarositas puras, a_0 varía entre 7.329(1) Å y 7.298(3) Å y c_0 entre 16.672(4) Å y 16.556 (7) Å.

El proceso de descomposición transcurre, en todos los casos, de modo análogo al descrito para la natrojarosita, aunque las temperaturas varían con respecto a esta. La temperatura de comienzo del proceso de descomposición es, en todos los casos, similar a la

de natrojarosita pura, salvo para las experiencias correspondientes a los porcentajes de sustitución mayores: 2.3% (experiencia 12) y 3.2 % (experiencia 13), que comienza el proceso a 100 y 192 °C respectivamente. La temperatura final de los procesos estudiados en este trabajo es, en todos los casos, similar a la de natrojarosita pura.

La pérdida de los OH^- de la estructura, en la natrojarosita pura, se resuelve en dos máximos endotérmicos, en la mayoría de estas experiencias se resuelve en un solo máximo, aunque bastante amplio donde pueden quedar englobados los dos efectos ya citados. En la práctica totalidad de las experiencias los máximos en DTG y DTA están desplazados a temperaturas ligeramente más bajas.

En cuanto al segundo proceso de descomposición: destrucción del sulfato doble de hierro y sodio para obtenerse sulfato de sodio y óxido de hierro, las temperaturas de los máximos en DTG y DTA están también ligeramente desplazadas, pero en este caso hacia temperaturas más altas.

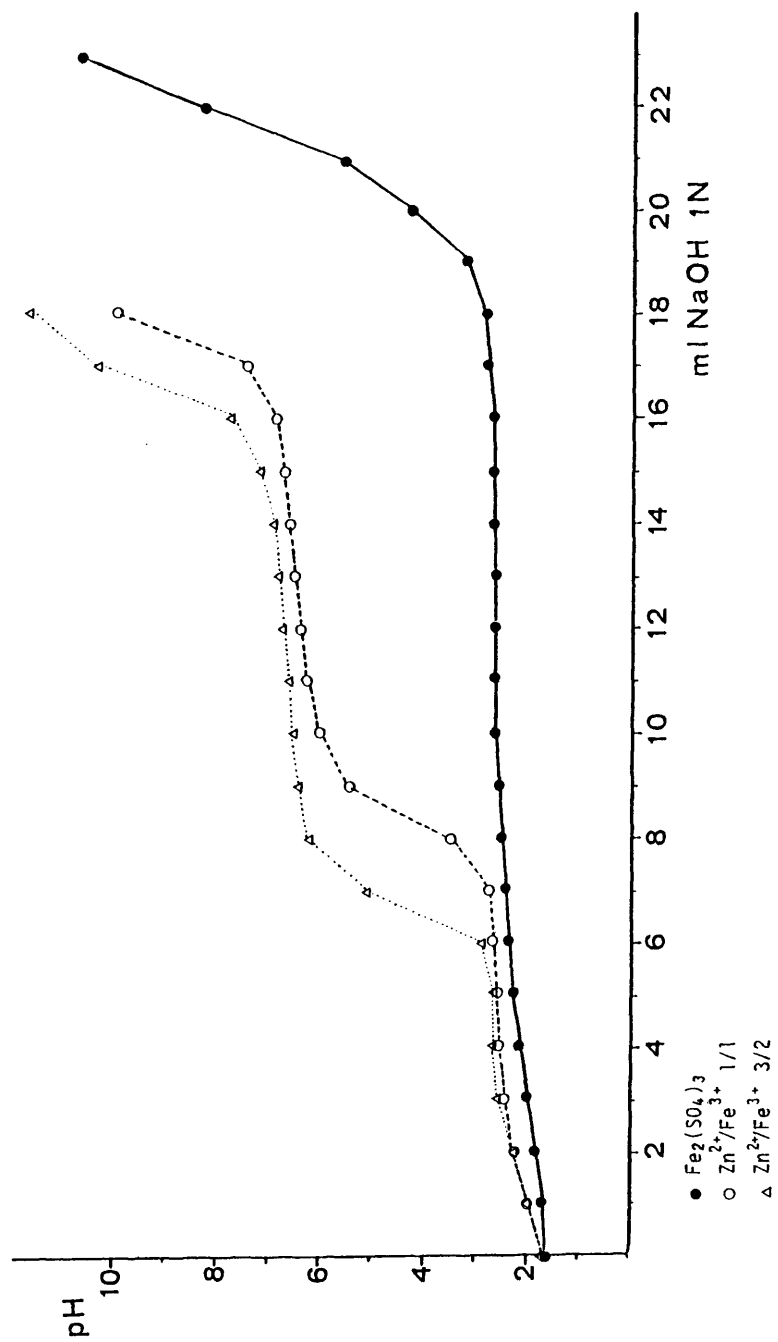


Fig 28.- Curva de hidrólisis de sulfato férrico con sulfato de zinc en las relaciones 1/0, 1/1 y 2/3.

Tabla 39.- Porcentajes de NaOH (1N) y pH de precipitación en el sistema $[\text{SO}_4^{2-}-\text{Fe}^{3+}-\text{Zn}^{2+}-\text{Na}^+-\text{H}_2\text{O}]$.

$\text{Zn}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 1/1		$\text{Zn}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 3/2	
%NaOH añadido	pH	%NaOH añadido	pH
2	1.84	2	1.7
5	1.96	5	1.95
9	2.28	9	2.24
13	2.56	15	2.54
20	2.66	18	2.63
26	2.73	21.5	2.67

Tabla 40.- Resultados de las experiencias realizadas con una relación Zn^{2+}/Fe^{3+} 1/1.

$\%NaOH$ T(°C)	2	5	9	13	20	26
ambiente	—	—	Natrojarosita + Exp. 9 $\alpha-FeOOH$	Natrojarosita + $\alpha-FeOOH$	$\alpha-FeOOH$ + Natrojarosita	Amorfo
60	Natrojarosita Exp. 10	Natrojarosita Exp. 11 $\alpha-FeOOH$	Natrojarosita + $\alpha-FeOOH$	Natrojarosita + $\alpha-FeOOH$	$\alpha-FeOOH$ + Natrojarosita	$\alpha-FeOOH$ + Natrojarosita
60*	Natrojarosita Exp. 12	Natrojarosita + $\alpha-FeOOH$	Natrojarosita + $\alpha-FeOOH$	Natrojarosita + $\alpha-FeOOH$	$\alpha-FeOOH$ + Natrojarosita	$\alpha-FeOOH$ + Natrojarosita
90*	Natrojarosita + $Fe_4(OH)_{10}SO_4$	Natrojarosita + $\alpha-FeOOH$	Natrojarosita + $\alpha-FeOOH$	Natrojarosita + $\alpha-FeOOH$	Natrojarosita + $\alpha-FeOOH$	$\alpha-FeOOH$ + Natrojarosita
120*	Natrojarosita + $\alpha-FeOOH$	Natrojarosita + $\alpha-FeOOH$	Natrojarosita + $\alpha-FeOOH$	$\alpha-FeOOH$ + Natrojarosita	$\alpha-FeOOH$ + $\alpha-Fe_2O_3$	$\alpha-Fe_2O_3$ + $\alpha-FeOOH$

* Tubo sellado

- No hay precipitado

Tabla 41.- Resultados de las experiencias realizadas con una relación Zn^{2+}/Fe^{3+} 3/2

$\%NaOH$ T(°C)	2	5	9	15	18	21.5
ambiente	—	—	Natrojarosita Exp. 13	α -FeOOH + Natrojarosita	α -FeOOH + Natrojarosita	α -FeOOH + Natrojarosita
60	Natrojarosita Exp. 14	Natrojarosita Exp. 15	Natrojarosita + α -FeOOH	α -FeOOH + Natrojarosita	α -FeOOH + Natrojarosita	α -FeOOH + Natrojarosita
60*	Natrojarosita + $Fe_4(OH)_{10}SO_4$	Natrojarosita Exp. 16	Natrojarosita + α -FeOOH	α -FeOOH + Natrojarosita	α -FeOOH + Natrojarosita	α -FeOOH + Natrojarosita
90*	Natrojarosita + α -FeOOH	Natrojarosita + α -FeOOH	Natrojarosita + α -FeOOH	α -FeOOH Exp. 17	α -FeOOH + ★	α -FeOOH + ★
120*	α -FeOOH + ★	α -FeOOH + ★	α -FeOOH + ★	α -FeOOH + ★	α -FeOOH + ★	α -FeOOH + ★

* Tubo sellado

- No hay precipitado

★ Fase que no difracta a los rayos X, detectada por análisis químico

Tabla 42.- Análisis químicos de las fases cristalinas únicas obtenidas con una relación Zn^{2+}/Fe^{3+} 1/1.

	<u>%Teóricos Natrojarosita</u>	<u>Exp. 9</u>	<u>Exp. 10</u>	<u>Exp. 11</u>	<u>Exp. 12</u>
%Fe ³⁺	34.60	32.85	32.62	33.29	32.12
%Zn ²⁺	-	0.20	0.03	0.06	0.74
%SO ₄ ²⁻	39.61	38.30	38.95	38.90	38.60
%Na ⁺	4.74	4.60	4.70	4.67	4.62
%OH ⁻ *	21.05	23.90	22.70	22.87	22.97

* Calculados por diferencia.

Tabla 43.- Análisis químicos de las fases cristalinas únicas obtenidas con una relación $\text{Zn}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 3/2.

	%Teóricos Na ₂ Fe ₃ (SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	%Teóricos Goetita	Exp. 13	Exp. 14	Exp. 15	Exp. 16	Exp. 17
%Fe ³⁺	34.60	62.86	32.50	33.64	33.99	33.64	59.17
%Zn ²⁺	-	-	1.06	0.33	0.28	0.28	2.96
%SO ₄ ²⁻	39.61	-	38.30	38.53	38.86	38.21	-
%Na ⁺	4.74	-	4.59	4.62	4.65	4.58	-
%OH ⁻	21.05	37.14	23.48	23.18	22.54	23.42	37.87

* Calculados por diferencia.

Nota: DUTRIZAC, 1981, encuentra un porcentaje máximo de Zn en jarosita del 0.02%.

Tabla 44.- Espaciados observados y calculados de natrojarositas del sistema
 $[Fe^{3+}-Zn^{2+}-Na^{+}-SO_4^{2-}-H_2O]$ con Zn^{2+}/Fe^{3+} 1/1.

Natrojarosita (1)			Natrojarosita (2)			Exp. 9			
hkl	d(Å)	I/I _o	d _o	d _c	I/I _o	d _o	d _c	I/I _o	Δ%
101	5.94	30	5.88	5.905	24	5.92	5.924	19	0.3
003	5.57	40	5.57	5.519	42	5.55	5.560	33	0.4
012	5.06	90	5.01	5.024	100	5.04	5.046	92	0.4
110	3.66	30	3.64	3.649	11	3.66	3.659	16	0
104	3.49	20	3.46	3.463	13	3.48	3.484	9	0.3
021	3.12	90	3.10	3.104	88	3.11	3.113	90	0.3
113	3.06	100	3.04	3.642	90	3.05	3.056	100	0.3
202	2.960	20	2.929	2.9525	12	2.962	2.9620	11	-0.07
015				2.9331			2.9521		
006	2.783	30	2.757	2.7594	18	2.776	2.7802	18	0.3
024	2.527	30	2.509	2.5118	25	2.523	2.5229	18	0.2
122	2.308	10	-	-	-	2.301	2.3021	6	0.3
107	2.236	50	2.214	2.2151	29	2.228	2.2305	30	0.4
303	1.979	50	1.968	1.9683	23	1.976	1.9746	31	0.2
027	1.909	30	1.893	1.8939	20	1.904	1.9045	10	0.3
009	1.857	10	-	-	-	1.854	1.8534	6	0.2
220	1.834	50	1.825	1.8246	26	1.831	1.8293	34	0.2
208				1.7324			1.7418		
273	1.743	20	1.733	1.7313	9	1.740	1.7377	10	0.2
312	1.724	20	1.716	1.7150	10	1.722	1.7198	9	0.1
217	1.693	5	-	-	-	-	-	-	-
119	1.657	5	-	-	-	-	-	-	-
134	1.623	20	-	-	-	1.618	1.6196	5	0.3
401				-	-		1.5771		
128	1.578	30	-	-	-	1.574	1.5727	8	0.3
042				1.5521			1.5564		
315	1.560	20	1.552	1.5493	11	1.556	1.5550	7	0.3
226	1.532	30	1.523	1.5220	14	1.529	1.5282	11	0.2
404	1.484	10	-	-	-	1.483	1.4810	7	0.07
0210				1.4665			1.4760		
0111	1.479	40	1.468	1.4642	13	1.476	1.4748	12	0.2

(1) Sintetizada por Dutrizac et al., 1976.

(2) Sintetizada por nosotros en condiciones experimentales idénticas a las utilizadas para las series con metal divalente.

Tabla 44.- Espaciados observados y calculados de natrojarositas del sistema
 $[\text{Fe}^{3+} - \text{Zn}^{2+} \text{Na}^+ - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}]$ con $\text{Zn}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 1/1. (Continuación).

Exp. 12			
d_o	d_c	I/I_o	$\Delta \%$
5.90	5.921	15	0.7
5.57	5.572	28	0
5.04	5.047	53	0.4
3.66	3.656	9	0
3.49	3.488	14	0
3.11	3.111	100	0.3
3.05	3.056	87	0.3
2.958	2.9607	18	0.07
	2.9566		
2.785	2.7862	25	-0.07
2.523	2.5236	20	0.2
-	-	-	-
2.235	2.2345	28	0.04
1.974	1.9738	32	0.2
1.907	1.9066	19	0.1
1.859	1.8574	10	-0.1
1.828	1.8278	47	0.3
-	-	-	-
1.719	1.7186	12	0.3
-	-	-	-
-	-	-	-
1.618	1.6190	8	0.3
	1.5759		
1.576	1.5741	12	0.1
	1.5553		
1.555	1.5547	10	0.3
1.525	1.5283	14	0.4
-	-	-	-
-	-	-	-

Tabla 45.- Espaciados observados y calculados de natrojarositas del sistema
 $[\text{Fe}^{3+}\text{-Zn}^{2+}\text{-Na}^+\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}]$ con $\text{Zn}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 3/2$.

Natrojarosita (1)			Natrojarosita (2)			Exp. 13			
hkl	d(Å)	1/I _o	d _o	d _c	1/I _o	d _o	d _c	1/I _o	Δ%
101	5.94	30	5.88	5.905	24	5.93	5.932	19	0.2
003	5.57	40	5.51	5.519	42	5.56	5.557	37	0.2
012	5.06	90	5.01	5.024	100	5.05	5.050	90	0.2
110	3.66	30	3.64	3.649	11	3.66	3.664	14	0
104	3.49	20	3.46	3.463	13	3.48	3.484	13	0.3
021	3.12	90	3.10	3.104	88	3.12	3.118	96	0
113	3.06	100	3.04	3.042	90	3.06	3.059	100	0
202	2.960	20	2.929	2.9525	12	2.963	2.9659	11	0.1
015				2.9331			2.9519		
006	2.783	30	2.757	2.7594	18	2.778	2.7787	21	0.2
024	2.527	30	2.509	2.5118	25	2.524	2.5250	17	0.1
122	2.308	10	-	-	-	2.303	2.3054	5	0.2
107	2.236	50	2.214	2.2151	29	2.231	2.2299	30	0.2
303	1.979	50	1.968	1.9683	23	1.977	1.9773	31	0.1
027	1.909	30	1.893	1.8939	20	1.905	1.9049	12	0.2
009	1.857	10	-	-	-	1.853	1.8525	7	0.2
220	1.834	50	1.825	1.8246	26	1.833	1.8322	33	0.05
208	1.734	20	1.733	1.7324	9	1.741	1.7420	10	0.1
223				1.7313			1.7401		
312	1.724	20	1.716	1.7150	10	1.723	1.7224	8	0.06
217	1.693	5	-	-	-	1.691	1.6902	5	0.1
119	1.657	5	-	-	-	-	-	-	-
134	1.623	20	-	-	-	1.621	1.6217	7	0.1
401	1.578	20	-	-	-	1.573	1.5796	8	0.3
128							1.5733		
042	1.560	20	1.552	1.5521	11	1.556	1.5588	7	0.3
315				1.5493			1.5567		
226	1.532	30	1.523	1.5220	14	1.530	1.5296	12	0.1
404	1.484	10	-	-	-	1.484	1.4829	6	0
0210	1.479	40	1.468	1.4665	13	1.476	1.4759	15	0.2
0111				1.4642			1.4742		

(1) Sintetizada por Dutrizac et al., 1976.

(2) Sintetizada por nosotros en condiciones experimentales idénticas a las utilizadas para las series con metal divalente.

Tabla 45.- Espaciados observados y calculados de natrojarositas del sistema
 $[\text{Fe}^{3+} - \text{Zn}^{2+} - \text{Na}^{+} - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}]$ con $\text{Zn}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 3/2$. (Continuación).

Exp. 14				Exp. 15				Exp. 16			
d_o	d_c	$1/l_o$	$\Delta\%$	d_o	d_c	$1/l_o$	$\Delta\%$	d_o	d_c	$1/l_o$	$\Delta\%$
5.89	5.919	17	0.8	5.90	5.909	16	0.7	5.91	5.915	17	0.8
5.55	5.576	23	0.4	5.52	5.527	53	0.9	5.53	5.534	40	0.4
5.03	5.047	66	0.6	5.02	5.028	89	0.8	5.03	5.034	83	0.6
3.65	3.654	13	0.3	3.65	3.651	9	0.3	3.65	3.655	12	0.3
3.48	3.489	9	0.3	3.47	3.467	13	0.6	3.47	3.471	12	0.6
3.11	3.109	100	0.3	3.10	3.106	84	0.6	3.11	3.109	81	0.3
3.05	3.056	90	0.3	3.05	3.046	100	0.3	3.05	3.050	100	0.3
2.958	2.9576	13	0.07	2.952	2.9595	12	0.3	2.953	2.9546	13	0.2
	2.9406				2.9579				2.9369		
2.784	2.7672	15	0.03	2.764	2.7882	30	0.7	2.769	2.7635	25	0.5
2.521	2.5169	15	0.2	2.514	2.5234	20	0.5	2.518	2.5142	19	0.4
2.299	2.2991	6	0.4	2.291	2.2997	4	0.7	2.294	2.2969	4	0.6
2.234	2.2356	23	0.09	2.219	2.2162	42	0.8	2.221	2.2211	36	0.7
1.973	1.9730	27	0.3	1.970	1.9697	28	0.5	1.972	1.9717	27	0.3
1.906	1.9071	9	0.2	1.896	1.8958	13	0.7	1.899	1.8958	11	0.5
1.857	1.8448	5	0	1.842	1.8423	9	0.8	1.845	1.8448	7	0.6
1.828	1.8268	33	0.3	1.826	1.8257	23	0.4	1.828	1.8275	26	0.3
1.737	1.7356	8	0.3	1.734	1.7446	10	0.5	1.736	1.7335	10	0.4
	1.7353				1.7361				1.7336		
1.718	1.7178	7	0.3	1.717	1.7161	6	0.4	1.719	1.7161	8	0.3
-	-	-	-	1.683	1.6906	3	0.6	1.685	1.6826	3	0.5
-	-	-	-	1.645	1.6567	3	0.7	-	-	-	-
1.619	1.6171	5	0.2	1.617	1.6184	5	0.4	1.618	1.6154	8	0.3
1.576	1.5755	9	0.1	1.575	1.5751	7	0.2	1.569	1.5740	6	0.6
	1.5678				1.5743				1.5660		
1.556	1.5546	9	0.2	1.554	1.5545	8	0.4	1.554	1.5532	8	0.4
	1.5543				1.5506				1.5522		
1.529	1.5249	11	0.2	1.525	1.5233	14	0.5	1.526	1.5249	14	0.4
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1.480	1.4789	13	0.07	1.469	1.4685	15	0.7	1.470	1.4703	15	0.6
	1.4787				1.4663				1.4682		

Tabla 46.- Constantes cristalográficas de natrojarositas del sistema $[Fe^{3+}Zn^{2+}Na^{+}SO_4^{2-} \cdot H_2O]$ con una relación Zn^{2+}/Fe^{3+} 1/1.

Exp.	Fórmula	%Sustitución isoamérica	a(Å)	c(Å)	c/a	V(Å ³)	D _x (g/cm ³)
-	NaFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ (1)	-	7.329(2)	16.703(4)	2.279	777.0	3.11
-	NaFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ (2)	-	7.298(3)	16.556(7)	2.269	763.7(5)	3.167
9	Fe _{0.994} Zn _{0.006}	0.6	7.317(2)	16.681(4)	2.280	773.5(4)	3.217
12	Fe _{0.977} Zn _{0.023}	2.3	7.311(1)	16.717(4)	2.286	773.9(2)	3.182

(1) Sintetizada por Dutrizac et al., 1976.

(2) Sintetizada por nosotros en condiciones experimentales idénticas a las utilizadas para las series con metal divalente.

Tabla 47.- Constantes cristalográficas de natrojarositas del sistema $[\text{Fe}^{3+}\text{Zn}^{2+}\text{Na}^{2+}\text{SO}_4^{2-}\cdot\text{H}_2\text{O}]$ con una relación $\text{Zn}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 3/2.

Exp.	Fórmula	%Sustitución isomórfica	a(Å)	c(Å)	c/a	v(Å)	D _x (g/cm ³)
-	$\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ (1)	-	7.329(2)	16.703(4)	2.279	770.0	3.11
-	$\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ (2)	-	7.298(3)	16.556(7)	2.269	763.7(5)	3.167
13	$\text{Na}(\text{Fe}_{0.968}^{\text{Zn}}\text{SO}_4)_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6\cdot 0.92\text{H}_2\text{O}$	3.2	7.329(1)	16.672(3)	2.275	775.5(2)	3.200
14	$\text{Fe}_{0.990}^{\text{Zn}}$	1.0	7.307(3)	16.729(6)	2.289	773.6(5)	3.188
15	$\text{Fe}_{0.992}^{\text{Zn}}$	0.8	7.303(1)	16.581(3)	2.270	765.8(2)	3.194
16	$\text{Fe}_{0.992}^{\text{Zn}}$	0.8	7.310(1)	16.603(3)	2.271	768.3(2)	3.224

(1) Sintetizada por Outrizac et al., 1976.

(2) Sintetizada por nosotros en condiciones experimentales idénticas a las utilizadas para las series con metal divalente.

-182-



Fig. 29a.- Micrografía de la experiencia 9. Aumentos = 50×10^3 .

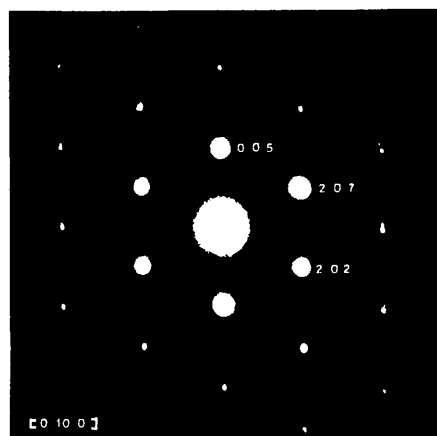


Fig. 29b.- Diagrama de difracción de la imagen anterior según el eje de zona $[0\ 10\ 0]$.

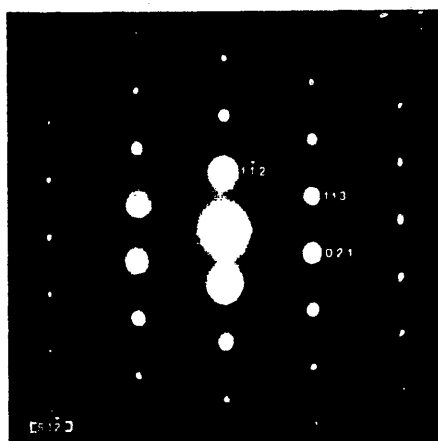


Fig. 29 c.- Diagrama de difracción de la natrojarosita correspondiente a la experiencia 9, según el eje de zona $[51\bar{2}]$.

-184-



Fig. 30a.- Micrografía de la experiencia 12. Aumentos = 15×10^3 .

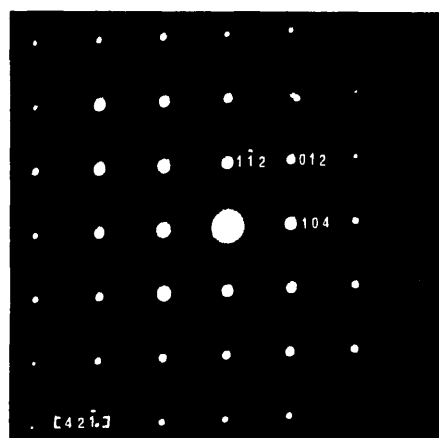


Fig. 30b.- Diagrama de difracción según el eje de zona $[42\bar{1}]$.

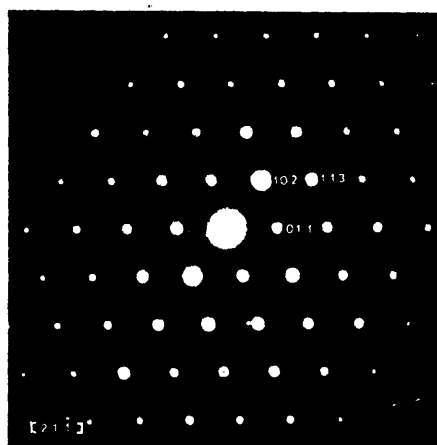


Fig. 30c.- Diagrama de difracción de la experiencia 12 según el eje de zona $[21\bar{1}]$.



Fig. 31a.- Micrografía de $\text{Na}(\text{Fe}_{0.968}\text{Zn}_{0.032})_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 0.88\text{H}_2\text{O}$
Aumentos = 30×10^3 .

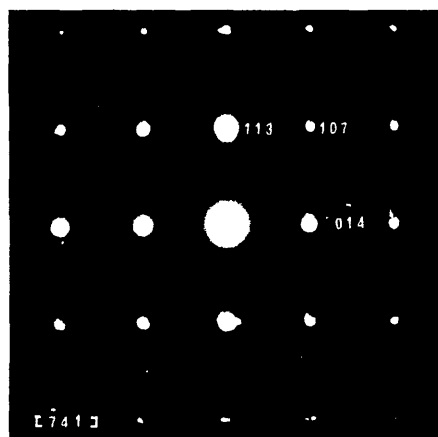


Fig. 31b.- Diagrama de difracción correspondiente a la imagen anterior según el eje de zona $[\bar{7}41]$.

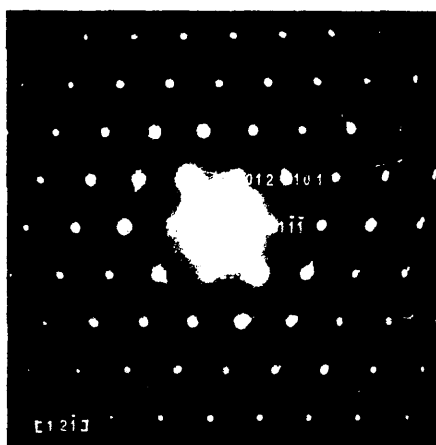


Fig. 31c.- Diagrama de difracción según $[12\bar{1}]$ correspondiente a la imagen anterior.



Fig. 31d.- Micrografía de otro cristal de $\text{Na}(\text{Fe}_{0.968}\text{Zn}_{0.032})_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 0.88\text{H}_2\text{O}$. Aumentos = 8×10^3 .

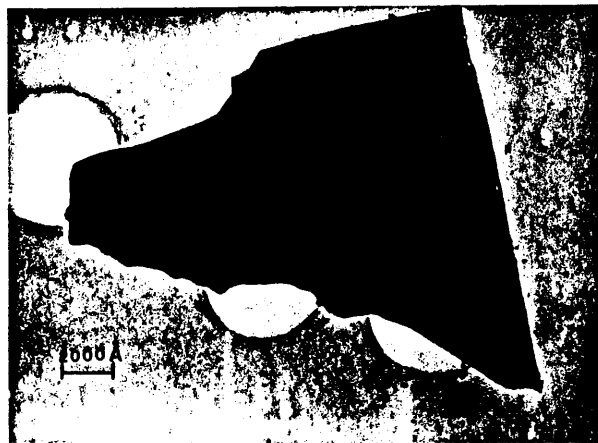


Fig. 32a.- Micrografia de la natrojarosita con 1% de Zn^{2+} (Experiencia 14). Aumentos = 30×10^3 .

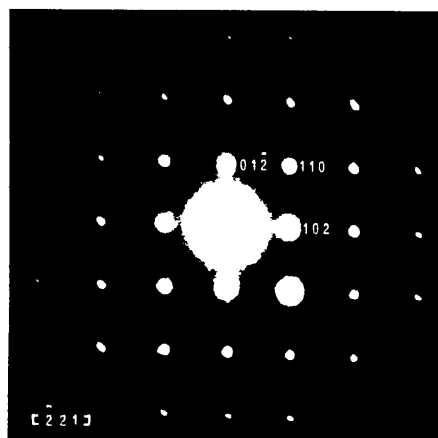


Fig. 32b.- Diagrama de difracción correspondiente a la imagen anterior según el eje de zona $[221]$.

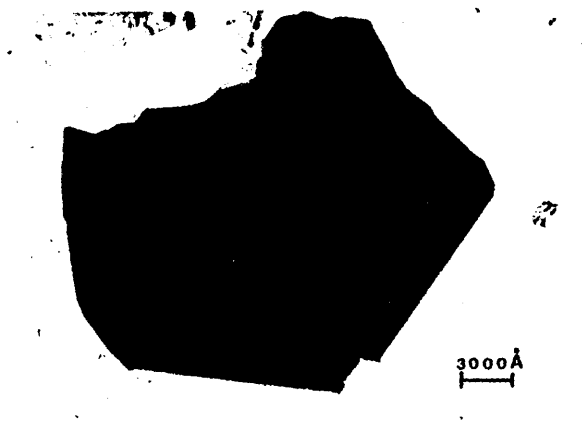


Fig. 32c.- Micrografia de otro cristal de la experiencia 14.
Aumentos = 20×10^3 .

-190-



Fig. 33a.- Micrografía de la muestra 15. Aumentos = 80×10^3 .

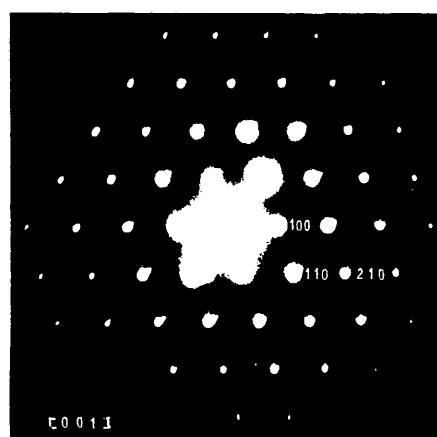


Fig. 33b.- Diagrama de difracción del plano basal según el eje de zona $[001]$ correspondiente a la imagen anterior.

-151-

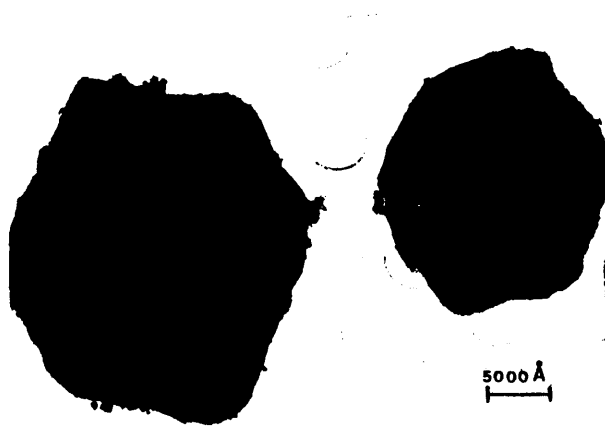


Fig. 33c.- Micrografia de otros cristales de natrojarosita con un 0.8% de Zn^{2+} . Aumentos = 15×10^3 .

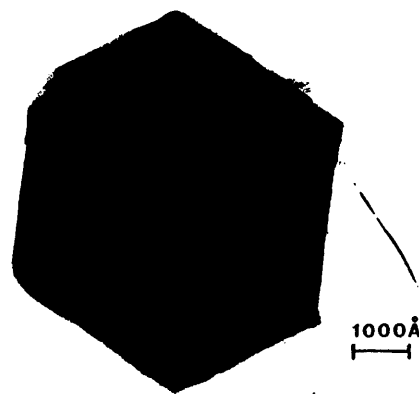


Fig. 34a.- Imagen correspondiente a la difracción cuyo eje de zona es $[84\bar{1}]$ de la natrojarosita 16. Aumentos = 60×10^3 .

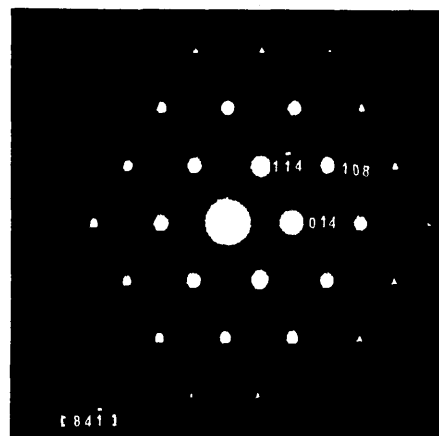


Fig. 34b.- Diagrama de difracción según el eje de zona $[84\bar{1}]$ correspondiente a la imagen anterior.

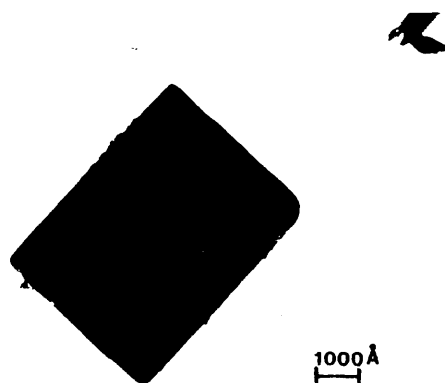


Fig. 34c.- Imagen correspondiente al diagrama de difracción cuyo eje de zona es $[21\bar{1}]$ de la experiencia 16 (0.8% de Zn^{2+}). Aumentos = 50×10^3 .

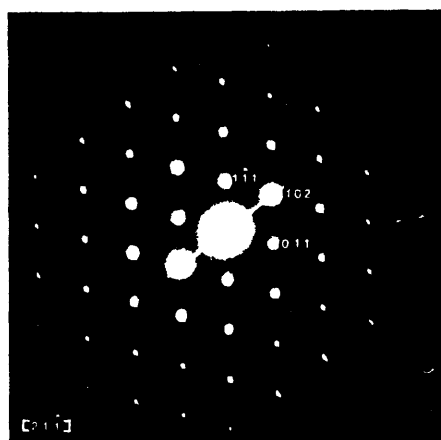


Fig. 34d.- Diagrama de difracción según el eje de zona $[21\bar{1}]$ correspondiente a la imagen anterior.

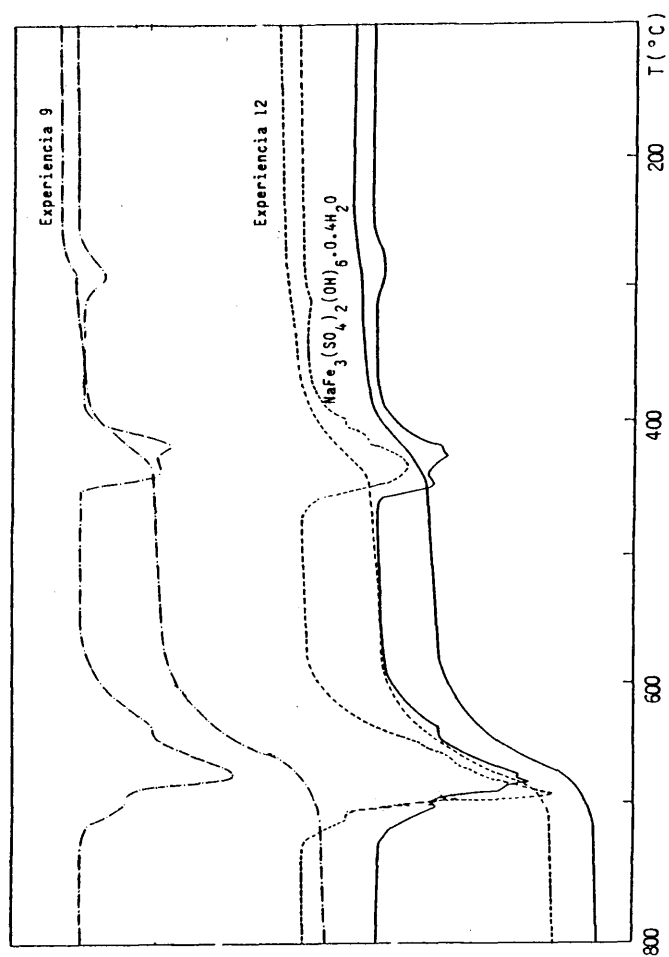


Fig. 35a.- TG y DTG de natrojarositas con una relación $\text{Zn}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 1/1

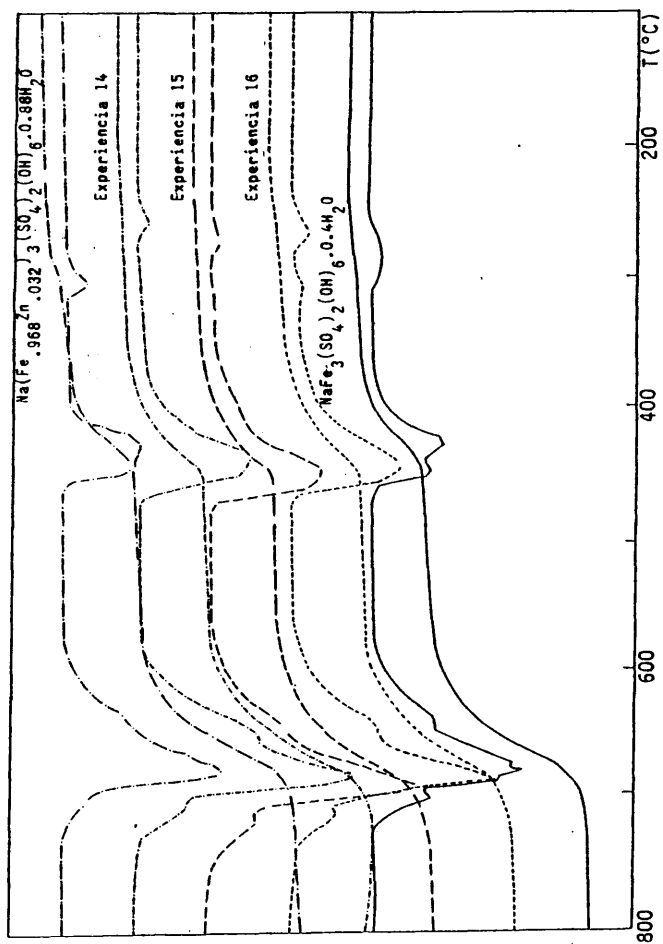


Fig. 35b.- TG y DTG de natrojarosita con una relación $\text{Zn}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 3/2

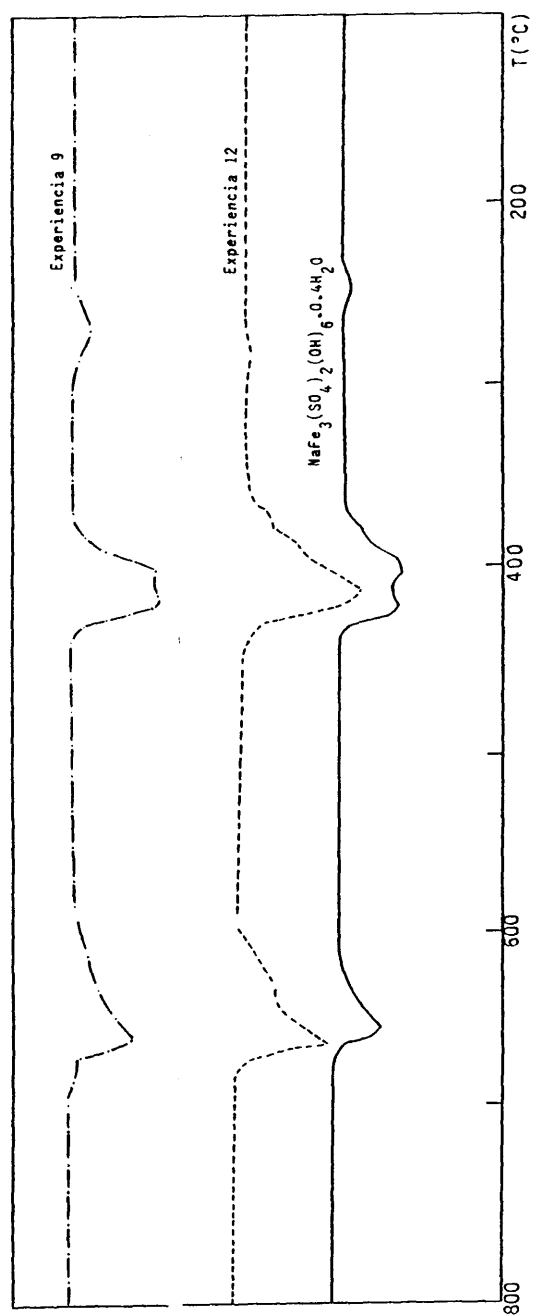


Fig.36a.- DTA de natrojarositas con una relación $\text{Zn}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 1/1

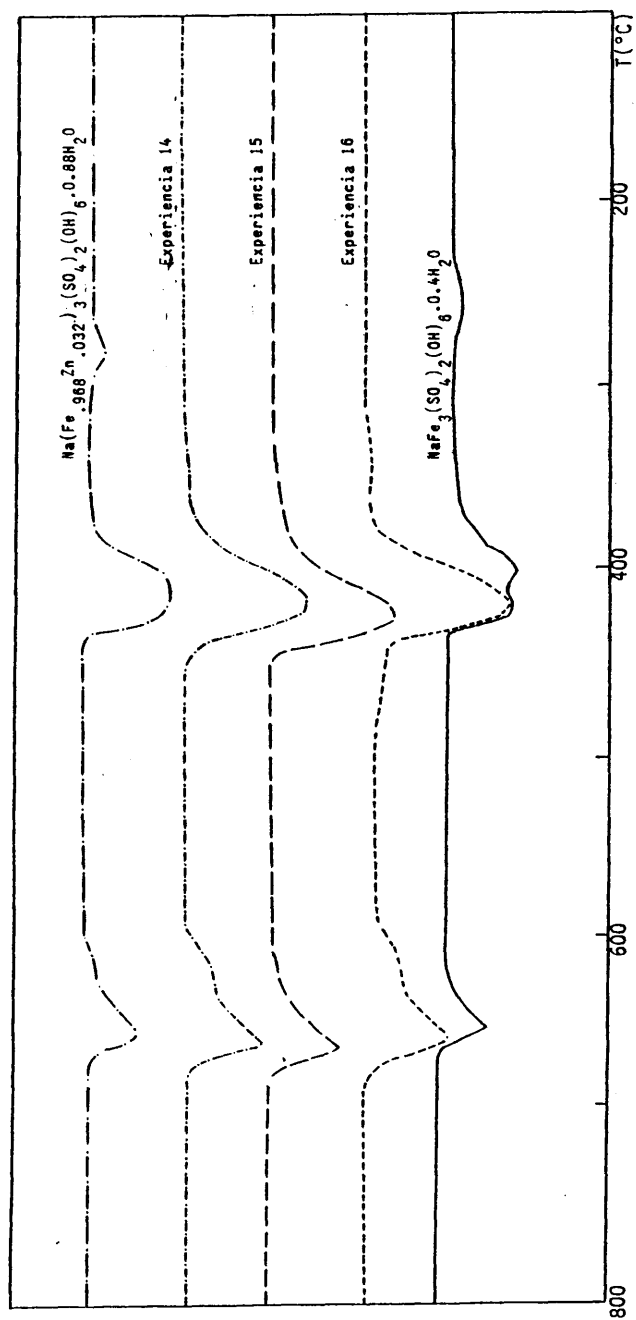


Fig. 36b.- DTA de natrojarositas con una relación $\text{Zn}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 3/2

Tabla 48.- Esquema de descomposición de natrojarositas con Zn^{2+}/Fe^{3+} 1/1 y 3/2.

Exp.	Fórmula	%Sustitución isomórfica	Rango de T(°C)	% Pérdida de peso		Pérdidas
				Calc.	Obs.	
9*	$Fe_{0.994}Zn_{0.006}$	0.6	237-456	14.32	14.35	4.00 H_2O^+
12*	$Fe_{0.977}Zn_{0.023}$	2.3	456-726	27.85	30.00	3/2 SO_3^+
13	$Na(Fe_{0.968}Zn_{0.032})_3(SO_4)_2(OH)_{0.88}H_2O$	3.2	100-475	13.32	13.32	3.68 H_2O^+
			475-713	27.83	28.93	3/2 SO_3^+
			192-456	13.93	13.54	3.88 H_2O^+
14*	$Fe_{0.090}Zn_{0.010}$	1.0	456-717	27.81	27.71	3/2 SO_3^+
			204-508	13.55	13.54	3.75 H_2O^+
15*	$Fe_{0.992}Zn_{0.008}$	0.8	508-730	27.85	27.94	3/2 SO_3^+
			226-471	12.92	12.82	3.52 H_2O^+
16*	$Fe_{0.992}Zn_{0.008}$	0.8	548-740	27.86	27.33	3/2 SO_3^+
			215-499	13.92	13.92	3.87 H_2O^+
			526-730	27.86	26.89	3/2 SO_3^+

* Los valores correspondientes a las experiencias 9, 12, 14, 15 y 16 tienen sólo un carácter indicativo de los porcentajes de sustitución Fe/Cu mínimos alcanzados. Con todo, estos porcentajes son netamente superiores a los publicados por OUIRIZAC, 1981.

Tabla 49.- Temperatura (°C) de los máximos de DTA y DTG de natrojarositas con relación Zn^{2+}/Fe^{3+} 1/1 y 3/2.

Exp.	Fórmula	%Sustitución isoeléfrica	DTA (°C)	DTG (°C)
9	$Fe_{0.994}Zn_{0.006}$	0.6	280, 390, 409 597, 645, 671	287, 414, 438 628* 671, 692*
12	$Fe_{0.977}Zn_{0.023}$	2.3	404 619, 654, 671	428 641* 680, 697*
13	$Na(Fe_{0.968}Zn_{0.032})_3(SO_4)_2(OH)_6 \cdot 0.88H_2O$	3.2	409 610, 649, 680	258, 433 645* 675, 701*
14	$Fe_{0.990}Zn_{0.010}$	1.0	409 597, 649, 684	432 628* 675, 701*
15	$Fe_{0.992}Zn_{0.008}$	0.8	414 602, 645, 680	258, 428 637* 675, 705*
16	$Fe_{0.992}Zn_{0.008}$	0.8	258, 395, 404 606, 645, 671	284, 419, 433 635* 671, 692*

* hombre.

3.6. Sistema $\text{SO}_4^{2-}-\text{Fe}^{3+}-\text{Ni}^{2+}-\text{Na}^+-\text{H}_2\text{O}$.

3.6.1. Curvas de hidrólisis.

Para sintetizar natrojarositas en presencia de níquel, se han empleado soluciones de sulfato férrico y sulfato de níquel de la misma normalidad, 1N. Se han utilizado dos proporciones de ambos sulfatos: $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 1/1 y 3/2, en la figura 37 se muestran ambas curvas de hidrólisis con NaOH 1N comparándolas con la correspondiente curva de hidrólisis de sulfato férrico 1N. Como en los casos anteriores (Cu^{2+} y Zn^{2+}) se observa una disminución en el campo de formación de natrojarosita al ir aumentando la cantidad de catión divalente, en este caso níquel.

En estas curvas de hidrólisis ($\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 1/1 y 3/2) se pueden ver tres posibles productos de hidrólisis, primero natrojarosita con níquel con unos márgenes de formación entre 2 y 28.5 % para la proporción 1/1 y entre 2 y 23 % para la proporción $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 3/2.

El pH inicial en la proporción 1/1 sería 1.5, mientras que en la proporción 3/2 sería de 1.6, los pH finales serían de 2.49 y 2.31 respectivamente, ya que por encima de este punto de alcalinidad en el medio empieza a precipitar hidróxido férrico. A pH más altos (aproximadamente 8 y superiores), obtenidos con proporciones de álcali superiores, precipitaría como producto final de hidrólisis Fe_2O_3 .

A partir de los pH obtenidos de las curvas de hidrólisis se han establecido los porcentajes óptimos de precipitación de natrojarosita en presencia de níquel, estos datos se recogen en la tabla 50.

3.6.2. Síntesis e identificación.

En las tablas 51 y 52 se recogen los resultados de las treinta experiencias realizadas para las diferentes proporciones de $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ensayadas, a las que dieron fases cristalinas únicas, natrojarosita, se asignó un número de experiencia para facilitar el uso de datos en tablas y figuras.

Como en los casos anteriores, en los que se precipitaba natrojarosita en presencia de Cu y Zn, el porcentaje de álcali en el que precipita dicha hidroxisal nunca sobrepasa el 9 %, y este es el caso más favorable a temperatura ambiente, así mismo sólo precipita natrojarosita entre temperatura ambiente y 60 °C.

En las experiencias realizadas con una relación de $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 1/1, realizando el envejecimiento a temperatura ambiente, solo precipita natrojarosita con el 9 % de álcali en solución (Experiencia 18), por encima de este punto y hasta el 28.5 % precipita como mezcla de gases con goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$), no existiendo precipitado con porcentajes de álcali bajos (2 y 5 %).

Si el envejecimiento se realiza a 60 °C, tanto

en tubo cerrado como en matraz erlenmeyer, precipita la fase mencionada siempre entre el 2% y el 5%, denominando a estos cuatro puntos como experiencias 19, 20, 21 y 22, por encima de estos porcentajes indicados, en todos los casos se obtuvo mezclada con goetita.

Si la temperatura es de 90 y 120 °C no se forman fases cristalinas únicas, obteniéndose siempre mezclas de fases: natrojarosita con goetita, salvo con un porcentaje de NaOH del 2% y a temperatura de 90 °C precipita natrojarosita y $\text{Fe}_4\text{SO}_4(\text{OH})_{10}$.

Si la relación de $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ es de 3/2 la situación es exactamente igual a la citada en temperaturas, márgenes de álcali, salvo que si el envejecimiento se realiza a 60 °C en matraz, y el porcentaje de álcali es del 2% precipita una mezcla de fases compuesta por natrojarosita y $\text{Fe}_4\text{SO}_4(\text{OH})_{10}$, obteniéndose con esta relación $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ cuatro fases puras correspondientes a natrojarosita: experiencias 23, 24, 25 y 26.

Los datos analíticos de las fases cristalinas puras identificadas mediante difracción de rayos X en presencia de níquel, se resumen en las tablas 53 y 54.

A la vista de los datos analíticos, se observa el pequeño porcentaje de níquel que existe en estas natrojarositas. En los capítulos 3.4.2. y 3.5.2. se habló de estos porcentajes en cada uno de los casos,

suprimiéndose las fórmulas cristalóquímicas en aquellos casos en los que la sustitución isomórfica es inferior al 3%, en el presente caso, al ser el mayor porcentaje de sustitución de Ni^{2+} por Fe^{3+} del 1.6 %, sólo pondremos la fórmula de este compuesto y el resto se expresarán en función del tanto por ciento de dicha sustitución.

En los datos analíticos citados se manifiesta la existencia de agua que, como se dijo anteriormente, podría compensar el desequilibrio de cargas, como agua protónica, que supone la sustitución de un catión divalente por uno trivalente.

Si la relación de $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ es 1/1, se tienen las natrojarositas correspondientes a las experiencias: 18 con un porcentaje de sustitución del 0.8 % y 1.2 moléculas de agua; la experiencia 19 con 0.5 % de Zn^{2+} y 0.4 moléculas de H_2O ; las experiencias 20, 21 y 22 con 0.4 % de Zn^{2+} las dos primeras y 0.6 % de Zn^{2+} la experiencia 22, las moléculas de agua que tienen son: 0.5, 0.55 y 0.70, respectivamente.

En la relación 3/2 de $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, la experiencia 23 tiene un 0.4 % de Zn^{2+} sustituyendo al Fe^{3+} y 1.3 moléculas de agua. En la experiencia 24, el porcentaje de sustitución isomórfica es de 1.6 %, por lo que, al ser más alto, se va a transcribir en la fórmula cristalóquímica: $\text{Na}(\text{Fe}_{0.984}\text{Ni}_{0.016})_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 1.2\text{H}_2\text{O}$. Las experiencias 25 y 26 corresponden a unas

sustituciones del 0.9 y 0.8 % respectivamente, siendo el agua obtenida, a partir de los datos analíticos, de 1.2 moléculas, en el primer caso, y de 0.7, en el segundo.

Los espaciados obtenidos de todas estas experiencias, se refinaron mediante el programa X-ray L-SUCRE, los parámetros cristalinos a_0 y c_0 se han calculado a partir de las reflexiones (hk0) y (001). En las tablas 55 y 56 se recogen los espaciados observados ($d_0(\text{\AA})$) junto con los calculados ($d_c(\text{\AA})$), las intensidades relativas (I/I_0) y el error relativo (%) de los espaciados observados.

Las experiencias que en este caso dieron fases cristalinas únicas por difracción de rayos-X y microscopía electrónica, después de realizar sus análisis químicos se refinaron los parámetros mediante el programa de cálculo X-ray L-SUCRE, los datos así obtenidos se comparan por una parte con los dados por la bibliografía (DUTRIZAC et al., 1976) para natrojarosita sintética y por otra, con los de una natrojarosita precipitada en condiciones similares a estas fases cristalinas únicas, pero sin existir níquel en su estructura. También se ha calculado la densidad cristalográfica de estas fases con estos datos y el número de moléculas por celdilla unidad ($Z = 3$). Estos datos se recogen en las tablas 57 y 58, entre paréntesis se indican las desviaciones estandar de dichos parámetros.

Se ha realizado el estudio mediante difracción de electrones y microscopía electrónica de las natrojarositas correspondientes a las experiencias 18, 22, 24, 25 y 26, confirmándose, en todos los casos, la existencia de una sola fase cristalina correspondiente a natrojarosita.

En la figura 38a, se muestra la morfología correspondiente a la experiencia 18, con una sustitución isomórfica de Ni^{2+} por Fe^{3+} del 0.8 %, el diagrama de difracción según el eje de zona $[51\bar{2}]$ aparece en la figura 38b.

La micrografía correspondiente a la natrojarosita de la experiencia 22 se muestra en la figura 39a, el diagrama de difracción según el eje de zona $[\bar{1}11]$ aparece en la figura 39b.

La difracción de electrones según el eje de zona $[\bar{1}12]$ y la imagen correspondiente a dicho diagrama de la natrojarosita $\text{Na}(\text{Fe}_{0.984}\text{Ni}_{0.016})_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 1.1\text{H}_2\text{O}$ (experiencia 24), aparecen en las figuras 40b y 40a.

Las morfologías correspondientes a las experiencias 25 y 26 se recogen en las figuras 41a y 42a, los diagramas de difracción según los ejes de zona $[12\bar{1}]$ y $[55\bar{1}]$ aparecen en las figuras 41b y 42b.

3.6.3. Descomposición térmica.

Se han estudiado mediante análisis termogravimétrico (DTG y TG) y termodiferencial (DTA) las natrojarositas sintetizadas a partir de soluciones que contienen sulfato férrico y sulfato de níquel como catión divalente. La velocidad de calentamiento fue, en todos los casos, de 10°C/min, realizando la experiencia en corriente de aire, siendo la temperatura final 850 °C.

La presencia de níquel en la estructura, en ningún caso supera el 1.6 %, por lo que el mecanismo de descomposición de estas jarositas es similar al descrito en el capítulo dedicado a la descomposición térmica de dicho compuesto. Puesto que el calentamiento se realiza hasta 850 °C no se recoge la última etapa de la descomposición, la correspondiente a la volatilización del sulfato de sodio.

Las curvas de TG y DTG de las natrojarositas obtenidas con una relación $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 1/1 (experiencias 18 a 22, ambas inclusive) se recogen en la figura 43a, mientras que las correspondientes curvas de natrojarositas sintetizadas con relaciones de $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 3/2 (experiencias 23 a 26) se presentan en la figura 43b. En las figuras 44a y 44b, se muestran las curvas de DTA de las dos series de experiencias anteriormente citadas. En todos los casos las curvas se comparan con las correspondientes de natrojarositas sin sustitu-

ción isomórfica de cationes divalentes por hierro trivalente.

A la vista de los termogramas se confirma la existencia de agua de cristalización en la estructura de estas fases, siendo mayor la proporción de dicho agua en las muestras envejecidas a temperatura ambiente, estos datos son concordantes con los obtenidos por análisis químico.

En las tablas 59 y 60 se resumen los esquemas de descomposición de dichas fases cristalinas obtenidos a partir de los termogramas de las figuras 43 y 44. Las temperaturas, medidas en las curvas de TG, a que comienza la descomposición, oscilan entre 140 y 300 °C, correspondiendo la temperatura más baja a la experiencia 18 cuyo porcentaje de sustitución isomórfica es del 0.8, obtenida a temperatura ambiente con una relación de metal divalente-metal trivalente 1/1. La temperatura más alta corresponde a la experiencia 25, natrojarosita (0.9 % de Zn^{2+}), sintetizada a 60 °C con una relación $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 3/2.

De forma general desde temperatura ambiente hasta 800 °C tienen lugar dos procesos, el primero corresponde a la pérdida del agua en una primera etapa, para después perder los OH^- en forma de otras tres moléculas de agua, al final de este primer proceso se formaría óxido de hierro y sulfato doble de hierro y sodio. En el segundo se descompondría el sulfato doble, quedando al final del segundo proceso,

óxido de hierro y sulfato de sodio.

Las temperaturas finales de esta segunda etapa oscilan entre 705 y 755 °C, la primera temperatura para la fase ya citada, correspondiente a la experiencia 24 y la temperatura más alta para la experiencia 26.

En las tablas 61 y 62, se recogen las temperaturas de los máximos de DTG y DTA, comparándose con las temperaturas de los máximos correspondientes de la natrojarosita: $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 0.4\text{H}_2\text{O}$, el primer efecto endotérmico corresponde, en todos los casos, a la pérdida del agua.

El segundo proceso se desarrolla en tres máximos, siendo el intermedio el más acusado y definido. Este segundo proceso comienza entre 484 °C (experiencia 22) y 550 °C (experiencia 25).

Como en casos anteriores (natrojarositas con cobre y con zinc), se ha realizado la identificación mediante difracción de rayos-X del residuo obtenido a 850 °C, resultando en todos los casos mezcla de las fases: sulfato de sodio y óxido de hierro, realizándose así mismo el análisis químico del residuo para determinar el porcentaje de níquel y hierro, estando los resultados concordantes con los datos analíticos iniciales.

3.6.4. *Discusión.*

Se han sintetizado natrojarositas dobles de hierro y níquel, a partir de mezclas de los sulfatos correspondientes hidrolizados con sosa, determinándose los límites y condiciones de formación de dicha fase.

Como ya se ha citado anteriormente, DUTRIZAC et al., 1981, sintetizan plumbojarosita y jarositas alcalinas en medio clorhídrico, en presencia de cationes divalentes del tipo de los estudiados en este trabajo, los porcentajes analíticos que encuentran son siempre considerablemente más bajos que los obtenidos por nosotros, dicho autor analiza entre 0.03 y 0.08 % de níquel en jarositas alcalinas, en nuestras condiciones experimentales, utilizando un medio SO_4^{2-} , nosotros encontramos valores que oscilan entre 0.13 y 0.53 %, en ambos casos, superior al conseguido por DUTRIZAC et al., 1981, en medio clorhídrico.

Los porcentajes analíticos estudiados por nosotros, responden a un margen de sustitución isomórfica entre 0.6 y 1.6 % de níquel sustituyendo al hierro trivalente.

La existencia de agua se observa en los análisis químicos, ya que dichos análisis presentan porcentajes de OH^- superiores al teórico, correspondiente a natrojarosita pura, la existencia de este agua queda confirmada en los termogramas realizados a cada natro-

jarosita doble de Ni^{2+} y Fe^{3+} . El número de moléculas de agua se calcula a partir de las pérdidas de peso registradas en los termogramas, oscilando dicho número entre 0.6 y 1.2.

Las fases correspondientes a natrojarositas dobles de níquel y hierro, se forman entre temperatura ambiente y 60 °C, con porcentajes de álcali siempre inferiores al 9%, quedando dicho porcentaje por debajo del 5% si el envejecimiento se realiza a 60 °C. Las dos proporciones estudiadas, $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 1/1 y 3/2 no influyen en la precipitación de natrojarositas dobles, ya que los márgenes de formación son similares en ambos casos. En otras condiciones de temperatura y porcentaje de álcali en solución, en dicho sistema precipita natrojarosita acompañada de goetita.

En los parámetros cristalográficos de natrojarositas dobles de hierro y níquel, se observan ligeras variaciones desde los compuestos con mayor porcentaje de sustitución hasta los que presentan el menor porcentaje. El parámetro a_0 en la natrojarosita pura es de 7.298 Å, mientras que en la natrojarosita con mayor porcentaje de sustitución es de 7.312 Å. El parámetro c_0 del compuesto puro es de 16.556 Å y el de la natrojarosita doble, con un porcentaje de sustitución de 1.6 %, es de 16.601 Å.

En el estudio realizado mediante TG, DTG y DTA, se observa como norma general que los procesos de descomposición comienzan a temperaturas más altas que las

de descomposición de natrojarosita, salvo las experiencias 18 y 24 que comienzan a 140 °C y 187 °C, respectivamente.

En el primer proceso, las natrojarositas dobles se deshidratan, en primer lugar, y en segundo lugar, pierden los OH^- en forma de tres moléculas de agua, el final de este proceso se produce en la mayoría de los casos a temperaturas superiores a la medida, en el caso de natrojarosita pura, que es de 461 °C.

La temperatura final del segundo proceso de descomposición de natrojarositas dobles, es también, en la mayoría de los casos, superior a la de natrojarosita pura.

El número de moléculas de agua, calculadas a partir de los datos del análisis termogravimétrico, están en concordancia con los obtenidos a partir de los análisis químicos, en este caso oscilan entre 0.60 y 1.12.

Las temperaturas de los máximos, medidas en las curvas de análisis termodiferencial (DTA) son, en el caso del efecto correspondiente a la pérdida de los OH^- de la estructura, inferiores a la de natrojarosita pura, en las natrojarositas dobles, dicha temperatura oscila entre 404 y 414 °C, siendo la correspondiente a natrojarosita pura de 416 °C. En algunas experiencias de las realizadas, como en el caso de la experiencia 23 (1.6 % de sustitución de níquel por

hierro) la pérdida de las moléculas de agua y de los OH^- se resuelve en un solo efecto en DTA, siendo en este caso la temperatura más alta 414 °C.

Las temperaturas de los máximos, incluidos dentro del segundo proceso, son prácticamente iguales en ambos casos, tanto en natrojarositas dobles de níquel y hierro, como en el caso de la fase pura.

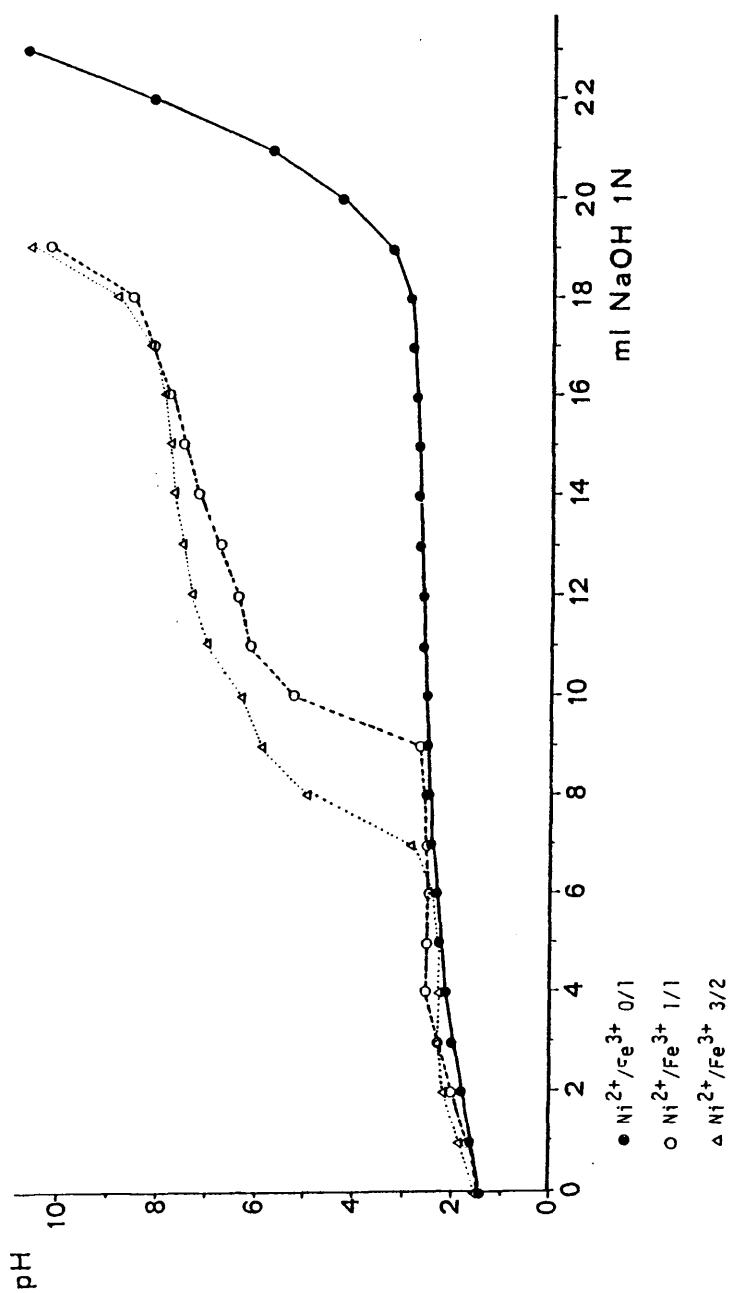


Fig. 37.- Curva de hidrólisis de natrojarosita en presencia de níquel.

Tabla 50.- Porcentajes de álcali y pH de precipitación de natrojarosita en el sistema $[\text{Fe}^{3+}\text{-Ni}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-Na}^+\text{-H}_2\text{O}]$.

$\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 1/1		$\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 3/2	
%NaOH añadido	pH	%NaOH añadido	pH
2	1.50	2	1.60
5	1.65	5	1.76
9	1.95	9	2.10
16.5	2.49	13	2.26
23	2.49	18	2.26
28.5	2.49	23	2.31

Tabla 51.- Resultados de las experiencias del sistema $[Fe^{3+}-Ni^{2+}-SO_4^{2-}-Na^+-H_2O]$ con una relación Ni^{2+}/Fe^{3+} 1/1.

$\%NaOH$ T(°C)	2	5	9	16.5	23	28.5
ambiente	—	—	Natrojarosita + Exp. 18 $\alpha-FeOOH$	Natrojarosita + $\alpha-FeOOH$	Natrojarosita + $\alpha-FeOOH$	$\alpha-FeOOH$ + Natrojarosita
60	Natrojarosita Exp. 19	Natrojarosita Exp. 20	Natrojarosita + $\alpha-FeOOH$	Natrojarosita + $\alpha-FeOOH$	$\alpha-FeOOH$ + Natrojarosita	$\alpha-FeOOH$ + Natrojarosita
60*	Natrojarosita Exp. 21	Natrojarosita Exp. 22	Natrojarosita + $\alpha-FeOOH$	Natrojarosita + $\alpha-FeOOH$	$\alpha-FeOOH$ + Natrojarosita	$\alpha-FeOOH$ + Natrojarosita
90*	Natrojarosita + $Fe_4SO_4(OH)_{10}$	Natrojarosita + $\alpha-FeOOH$	$\alpha-FeOOH$ + Natrojarosita	$\alpha-FeOOH$ + Natrojarosita	$\alpha-FeOOH$ + Natrojarosita	$\alpha-FeOOH$ + Natrojarosita
120*	Natrojarosita + $\alpha-FeOOH$	Natrojarosita + $\alpha-FeOOH$	$\alpha-FeOOH$ + Natrojarosita	$\alpha-FeOOH$ + Natrojarosita	$\alpha-FeOOH$ + Natrojarosita	$\alpha-FeOOH$ + Natrojarosita

* Tubo sellado.

- No hay precipitado.

Tabla 52.- Resultados de las experiencias del sistema $[\text{Fe}^{3+} - \text{Ni}^{2+} - \text{SO}_4^{2-} - \text{Na}^+ - \text{H}_2\text{O}]$ con una relación $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 3/2$.

$\frac{\% \text{NaOH}}{T(^{\circ}\text{C})}$	2	5	9	13	18	23
ambiente	—	—	Natrojarosita + Exp. 23 $\alpha\text{-FeOOH}$	Natrojarosita + $\alpha\text{-FeOOH}$	Natrojarosita + $\alpha\text{-FeOOH}$	$\alpha\text{-FeOOH}$ + Natrojarosita
50	Natrojarosita + $\text{Fe}_4\text{SO}_4(\text{OH})_{10}$	Natrojarosita + Exp. 24 $\alpha\text{-FeOOH}$	Natrojarosita + $\alpha\text{-FeOOH}$	Natrojarosita + $\alpha\text{-FeOOH}$	Natrojarosita + $\alpha\text{-FeOOH}$	$\alpha\text{-FeOOH}$ + Natrojarosita
60*	Natrojarosita + Exp. 25 $\alpha\text{-FeOOH}$	Natrojarosita + Exp. 26 $\alpha\text{-FeOOH}$	Natrojarosita + $\alpha\text{-FeOOH}$	Natrojarosita + $\alpha\text{-FeOOH}$	Natrojarosita + $\alpha\text{-FeOOH}$	$\alpha\text{-FeOOH}$ + Natrojarosita
90*	Natrojarosita + $\text{Fe}_4\text{SO}_4(\text{OH})_{10}$	Natrojarosita + $\alpha\text{-FeOOH}$	$\alpha\text{-FeOOH}$ + Natrojarosita	$\alpha\text{-FeOOH}$ + Natrojarosita	$\alpha\text{-FeOOH}$ + Natrojarosita	$\alpha\text{-FeOOH}$ + Natrojarosita
120*	$\alpha\text{-FeOOH}$ + Natrojarosita	$\alpha\text{-FeOOH}$ + Natrojarosita	$\alpha\text{-FeOOH}$ + Natrojarosita	$\alpha\text{-FeOOH}$ + Natrojarosita	$\alpha\text{-FeOOH}$ + Natrojarosita	$\alpha\text{-FeOOH}$ + Natrojarosita

* Tubo sellado.

- No hay precipitado.

Tabla 53.- Análisis químicos de las fases únicas de las experiencias de la serie $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 1/1.

	%Teóricos Natrojarosita	Exp. 18	Exp. 19	Exp. 20	Exp. 21	Exp. 22
Fe^{3+}	34.60	31.08	34.79	34.05	34.58	33.62
Ni^{2+}	-	0.24	0.17	0.14	0.13	0.20
SO_4^{2-}	39.61	39.40	38.60	38.87	38.50	38.63
Na^+	4.74	4.65	4.62	4.65	4.60	4.63
OH^-	21.05	24.63	21.82	22.29	22.19	22.92

* Calculado por diferencia.

Nota: DJTRIZAC, 1981, halla como valores máximos del níquel el 0.08%.

Tabla 54.- Análisis químicos de las fases únicas de las experiencias de la serie $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 3/2.

	%Teóricos Natrojarosita	Exp. 23	Exp. 24	Exp. 25	Exp. 26
%Fe ³⁺	34.60	32.51	32.67	32.97	34.16
%Ni ²⁺	-	0.13	0.53	0.30	0.27
%SO ₄ ²⁻	39.61	38.02	38.06	38.04	38.40
%Na ⁺	4.74	4.58	4.56	4.56	4.59
%OH ⁻	21.05	24.76	24.18	24.13	22.58

* Calculado por diferencia.

Tabla 55.- Espaciados observados y calculados de natrojarositas del sistema $[\text{Fe}^{3+}-\text{Ni}^{2+}-\text{SO}_4^{2-}-\text{Na}^+-\text{H}_2\text{O}]$ con $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 1/1.

Natrojarosita (1)			Natrojarosita (2)			Exp. 18					Exp. 22				
hkl	d(Å)	I/I ₀	d _o (Å)	d _c (Å)	I/I ₀	d _o (Å)	d _c (Å)	I/I ₀	Δ%		d _o (Å)	d _c (Å)	I/I ₀	Δ%	
101	5.94	30	5.88	5.905	24	5.90	5.924	15	0.7		5.86	5.908	15	1.0	
003	5.57	40	5.51	5.519	42	5.53	5.555	40	0.7		5.51	5.541	30	1.0	
012	5.06	90	5.01	5.024	100	5.02	2.044	85	0.8		5.00	5.031	75	1.2	
110	3.66	30	3.64	3.649	11	3.65	3.659	15	0.3		3.64	3.649	10	0.5	
104	3.49	20	3.46	3.463	13	3.47	3.482	15	0.6		3.47	3.473	10	0.6	
021	3.12	90	3.10	3.104	88	3.11	3.113	95	0.3		3.10	3.105	90	0.6	
113	3.06	100	3.04	3.042	90	3.05	3.056	100	0.3		3.04	3.048	100	0.6	
202	2.960	20	2.929	2.9225	12	2.954	2.9819	10	0.2		2.946	2.9541	10	0.5	
015				2.9331			2.9501					2.9427			
006	2.783	30	2.757	2.7594	18	2.772	2.7777	25	0.4		2.769	2.7708	20	0.5	
024	2.527	30	2.509	2.5118	25	2.519	2.5223	20	0.3		2.514	2.5157	20	0.5	
122	2.308	10	-	-	-	-	-	-	-		2.293	2.2907	5	0.6	
107	2.236	50	2.214	2.2151	29	2.227	2.2288	35	0.4		2.224	2.2232	30	0.5	
303	1.979	50	1.968	1.9683	23	1.975	1.9746	40	0.2		1.971	1.9741	30	0.4	
027	1.909	30	1.893	1.8936	20	1.903	1.9035	15	0.3		1.901	1.8986	10	0.4	
009	1.857	10	-	-	-	1.851	1.8518	10	0.3		1.851	1.8472	10	0.3	
220	1.834	50	1.825	1.8246	26	1.830	1.8295	35	0.2		1.826	1.8247	35	0.4	
223	1.743	20	1.733	1.7324	9	1.738	1.7377	10	0.3		1.735	1.7332	10	0.4	
208				1.7313			1.7408					1.7364			
312	1.724	20	1.716	1.7150	10	1.717	1.7199	5	0.4		-	-	-	-	
217	1.693	5	-	-	-	-	-	-	-		-	-	-	-	
119	1.657	5	-	-	-	-	-	-	-		-	-	-	-	
134	1.623	20	-	-	-	1.621	1.6195	5	0.1		1.618	1.6153	5	0.3	
401							1.5773					1.5731			
128	1.578	20	-	-	-	1.568	1.5719	5	0.6		1.571	1.5679	10	0.4	
042				1.5521			1.5565					1.5524			
315	1.560	20	1.552	1.5493	11	1.558	1.5548	10	0.1		1.554	1.5507	10	0.4	
226	1.532	30	1.523	1.5220	14	1.528	1.5279	15	0.3		1.526	1.5239	15	0.4	
404	1.484	10	-	-	-	1.481	1.4810	10	0.2		-	-	-	-	
0210				1.4665			1.4750					1.4713			
0111	1.479	40	1.468	1.4642	13	1.476	1.4736	15	0.2		1.476	1.4699	15	0.2	

(1) Sintetizada por DUTRIZAC et al., 1976.

(2) Sintetizada por nosotros en condiciones experimentales idénticas a las utilizadas para las series con metal divalente.

Tabla 56.- Espaciados observados y calculados de natrojarositas del sistema $[\text{Fe}^{3+}-\text{Ni}^{2+}-\text{SO}_4^{2-}-\text{Na}^+-\text{H}_2\text{O}]$ con $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 3/2.

Natrojarosita (1)			Natrojarosita (2)			Exp. 24			
hkl	d_o (Å)	I/I_o	d_o (Å)	d_c (Å)	I/I_o	d_o (Å)	d_c (Å)	I/I_o	$\Delta\%$
101	5.94	30	5.88	5.905	24	5.91	5.916	15	0.5
003	5.57	40	5.51	5.519	42	5.53	5.534	35	0.7
012	5.06	90	5.01	5.024	100	5.03	5.034	80	0.6
110	3.66	30	3.64	3.649	11	3.65	3.655	10	0.3
104	3.49	20	3.46	3.463	13	3.47	3.	10	0.6
021	3.12	90	3.10	3.104	88	3.11	3.110	85	0.3
113	3.06	100	3.04	3.042	90	3.05	3.050	100	0.3
202	2.960	20	2.929	2.9525	12	2.956	2.9582	10	0.01
015				2.9331			2.9405		
006	2.783	30	2.757	2.7594	18	2.766	2.7669	25	0.6
024	2.527	30	2.509	2.5118	25	2.518	2.5172	20	0.3
122	2.308	10	-	-	-	2.297	2.2996	35	0.5
107	2.236	50	2.214	2.2151	29	-	-	-	-
303	1.979	50	1.968	1.9683	23	1.972	1.9721	30	0.3
027	1.909	30	1.893	1.8963	20	1.898	1.8991	10	0.5
009	1.857	10	-	-	-	1.842	1.8446	5	0.8
220	1.834	50	1.825	1.8246	26	1.828	1.8279	25	0.3
223				1.7324			1.7357		
208	1.743	20	1.733	1.7313	9	1.736	1.7356	10	0.4
312	1.724	20	1.716	1.7150	10	1.718	1.7182	5	0.3
217	1.693	5	-	-	-	-	-	-	-
119	1.657	5	-	-	-	-	-	-	-
134	1.623	20	-	-	-	1.606	1.6173	10	1.0
401							1.5759		
128	1.578	20	-	-	-	1.568	1.5679	5	0.6
042				1.5521			1.5550		
315	1.560	20	1.552	1.5493	11	1.555	1.5524	5	0.3
226	1.532	30	1.523	1.5220	14	1.526	1.5252	10	0.4
404	1.484	10	-	-	-	1.479	1.4791	10	0.3
0210				1.4665			1.4703		
0111	1.479	40	1.468	1.4642	13	1.470	1.4681	15	0.6

(1) Sintetizada por DUTRIZAC et al., 1976.

(2) Sintetizada por nosotros en condiciones experimentales idénticas a las utilizadas para las series con metal divalente.

Tabla 56.- Espaciados observados y calculados de natrojarositas del sistema $[\text{Fe}^{3+}\text{-Ni}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-Na}^+\text{-H}_2\text{O}]$ con $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 3/2$. (Continuación).

Exp. 25				Exp. 26			
d_o (Å)	d_c (Å)	I/I_o	$\Delta\%$	d_o (Å)	d_c (Å)	I/I_o	$\Delta\%$
5.90	5.927	15	0.7	5.88	5.917	15	1.0
5.57	5.587	55	0	5.53	5.561	60	0.7
5.04	5.054	100	0.4	5.01	5.042	100	0.9
3.65	3.658	10	0.3	3.64	3.654	10	0.5
3.49	3.495	10	0	3.47	3.483	10	0.6
3.11	3.113	85	0.3	3.10	3.109	100	0.6
3.06	3.061	95	0	3.05	3.054	95	0.3
2.961	2.9636	15	-0.03	2.948	2.9587	10	0.4
	2.9630				2.9517		
2.795	2.7933	35	-0.4	2.777	2.7807	40	0.2
2.527	2.5272	20	0	2.518	2.5210	15	0.3
2.302	2.3028	35	0.3	2.297	2.2994	5	0.5
2.224	2.2397	15	0.5	2.231	2.2305	35	0.2
1.975	1.9757	25	0.2	1.972	1.9725	25	0.3
1.912	1.9102	15	-0.2	1.905	1.9038	10	0.2
1.861	1.8622	5	-0.2	1.856	1.8538	15	0.05
1.829	1.8293	30	0.3	1.827	1.8270	35	0.4
1.739	1.7475	10	0.2	1.737	1.7414	10	0.3
	1.7384				1.7357		
1.720	1.7201	5	0.2	1.718	1.7177	10	0.3
-	-	-	-	-	-	-	-
1.621	1.6203	5	0.1	1.619	1.6179	5	0.2
1.578	1.5771	10	0	1.576	1.5751	10	0.1
	1.5768				1.5720		
1.557	1.5566	10	0.2	1.556	1.5545	5	0.2
	1.5565				1.5535		
1.526	1.5303	15	0.4	1.529	1.5269	10	0.2
-	-	-	-	1.478	1.4794	20	0.4
1.484	1.4815	20	-0.3	1.476	1.4758	10	0.2
	1.4814				1.4750		

Tabla 57.- Constantes reticulares de natrojarositas del sistema $[\text{Fe}^{3+}\text{-Ni}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-Na}^+\text{-H}_2\text{O}]$ con una relación $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 1/1$.

Exp.	Fórmula	%Sustitución isomórfica	a(Å)	c(Å)	c/a	V(Å ³)	D _x (g/cm ³)
-	$\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ (1)	-	7.329(2)	16.703(4)	2.279	777.0	3.11
-	$\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ (2)	-	7.298(3)	16.556(7)	2.259	763.7(5)	3.167
18	$\text{Fe}_{0.992}\text{Ni}_{0.008}$	0.8	7.318(3)	16.666(9)	2.277	773.0(6)	3.135
22	$\text{Fe}_{0.994}\text{Ni}_{0.006}$	0.6	7.309(2)	16.608(7)	2.272	768.4(5)	3.208

(1) Sintetizada por DJRIZAC et al., 1976.

(2) Sintetizada por nosotros en condiciones experimentales idénticas a las utilizadas para las series con metal divalente.

Tabla 58.- Constantes reticulares de natrojarositas del sistema $[Fe^{3+} - Ni^{2+} - SO_4^{2-} - Na^+ - H_2O]$ con una relación $Ni^{2+}/Fe^{3+} = 3/2$.

Exp.	Fórmula	%Sustitución isomórfica	$a(A)$	$c(A)$	c/a	$V(A^3)$	$D(g/cm^3)$
-	$NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6(1)$	-	7.329(2)	16.703(4)	2.279	777.0	3.11
-	$NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6(2)$	-	7.298(3)	16.556(7)	2.269	763.7(5)	3.167
24	$Na(Fe_{0.984}Ni_{0.016})_3(SO_4)_2(OH)_6 \cdot 1.1H_2O$	1.6	7.312(7)	16.601(3)	2.270	768.6(1)	3.249
25	$Fe_{0.991}Ni_{0.009}$	0.9	7.317(1)	16.670(7)	2.278	777.1(4)	3.215
26	$Fe_{0.992}Ni_{0.008}$	0.8	7.308(3)	16.684(9)	2.283	771.7(7)	3.201

(1) Sintetizada por DUTRIZAC et al., 1976.

(2) Sintetizada por nosotros en condiciones experimentales idénticas a las utilizadas para las series con metal divalente.



Fig. 38a.- Micrografía correspondiente a la experiencia 18.
Aumentos = 125×10^3 .

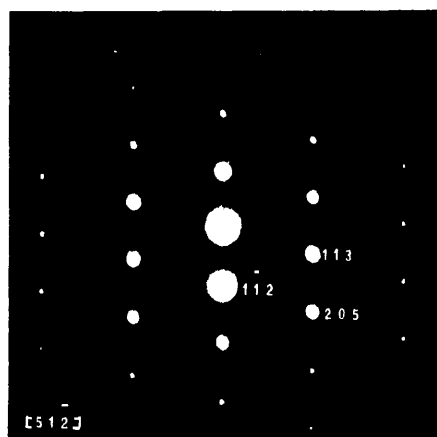


Fig. 38b.- Difracción de electrones correspondiente a
la imagen anterior según el eje de
zona $[51\bar{2}]$.

-225-



Fig. 39a.- Micrografía de la natrojarosita correspondiente a la experiencia 22. Aumentos = 12.5×10^3 .

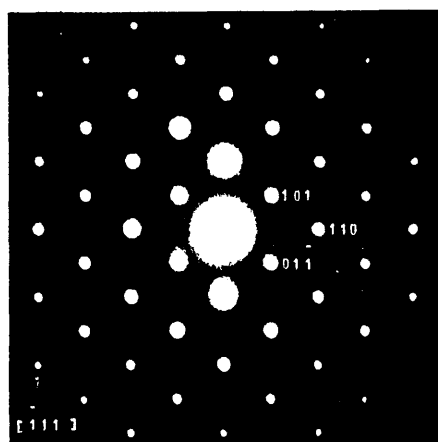


Fig. 39b.- Diagrama de difracción según el eje de zona $[111]$.

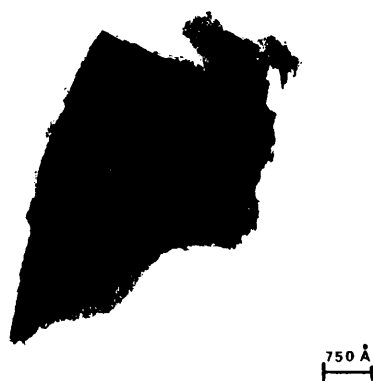


Fig. 40a.- Micrografía de la natrojarosita: $\text{Na}(\text{Fe}_{0.984}\text{Ni}_{0.016})$
 $(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$. (Exp. 24). Aumentos = 80×10^3 .

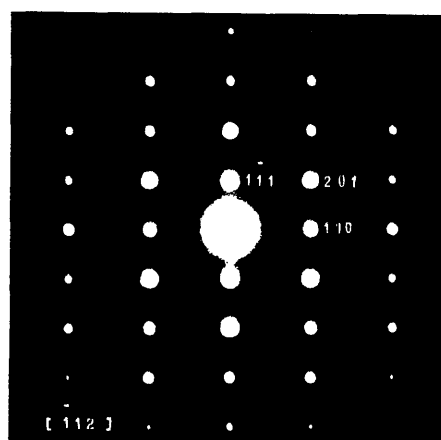


Fig. 40b.- Diagrama de difracción según el eje de
 zona $[\bar{1}12]$.

-227-

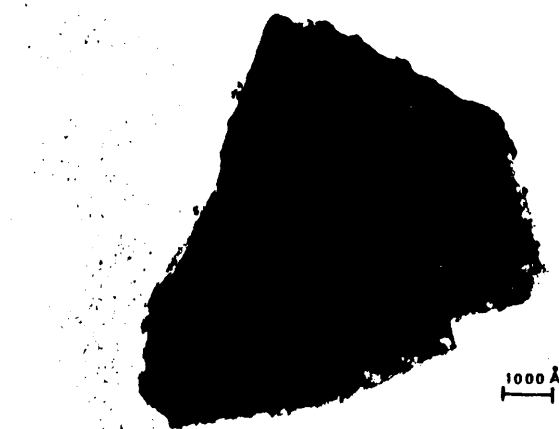


Fig. 41a.- Micrografía de la experiencia 25. Aumentos = 60×10^3 .

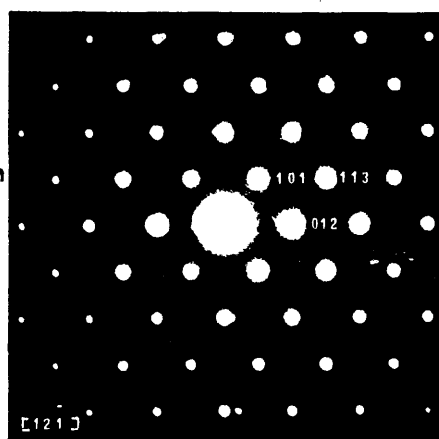


Fig. 41b.- Difracción de electrones según el eje de zona $[12\bar{1}]$.

-228-



Fig.42 a.- Morfología correspondiente a la natrojarosita de la experiencia 26. Aumentos = 50×10^3 .

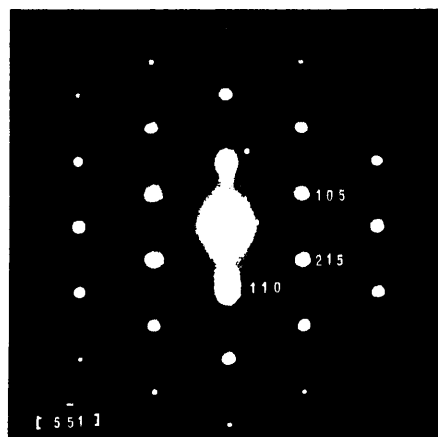


Fig.42 b.- Diagrama de difracción según el eje de zona $[55\bar{1}]$.

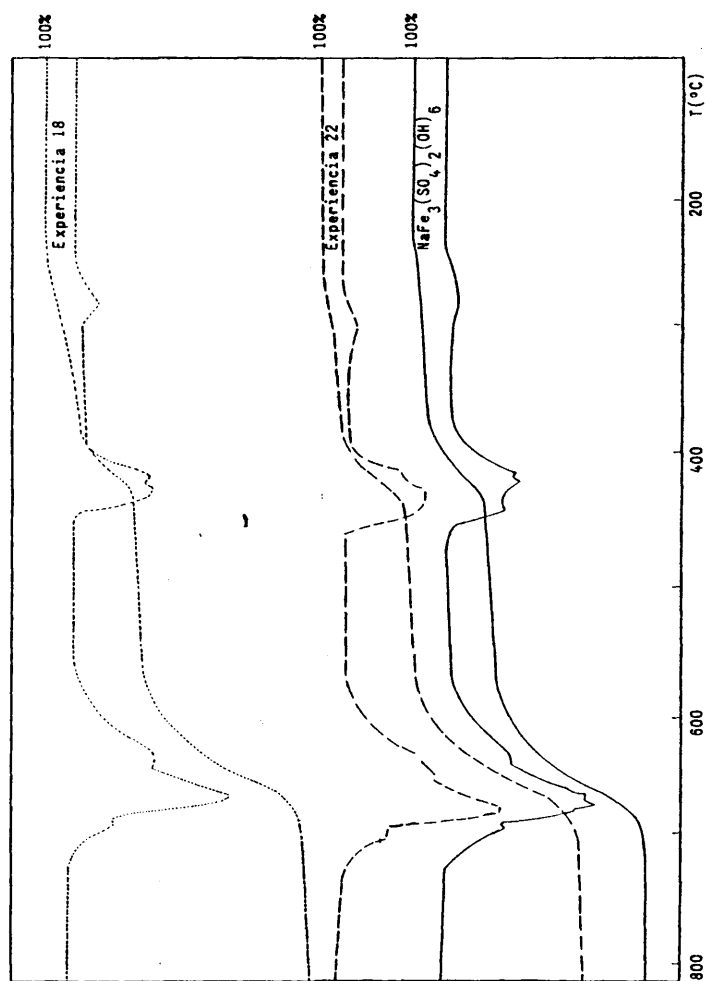


Fig. 43a.- Curvas de TG y DTG correspondientes a nastrojarositas del sistema $[\text{SO}_4^{2-}-\text{Fe}^{3+}-\text{Ni}^{2+}-\text{Na}^+-\text{H}_2\text{O}]$ con una relación $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 1/1.

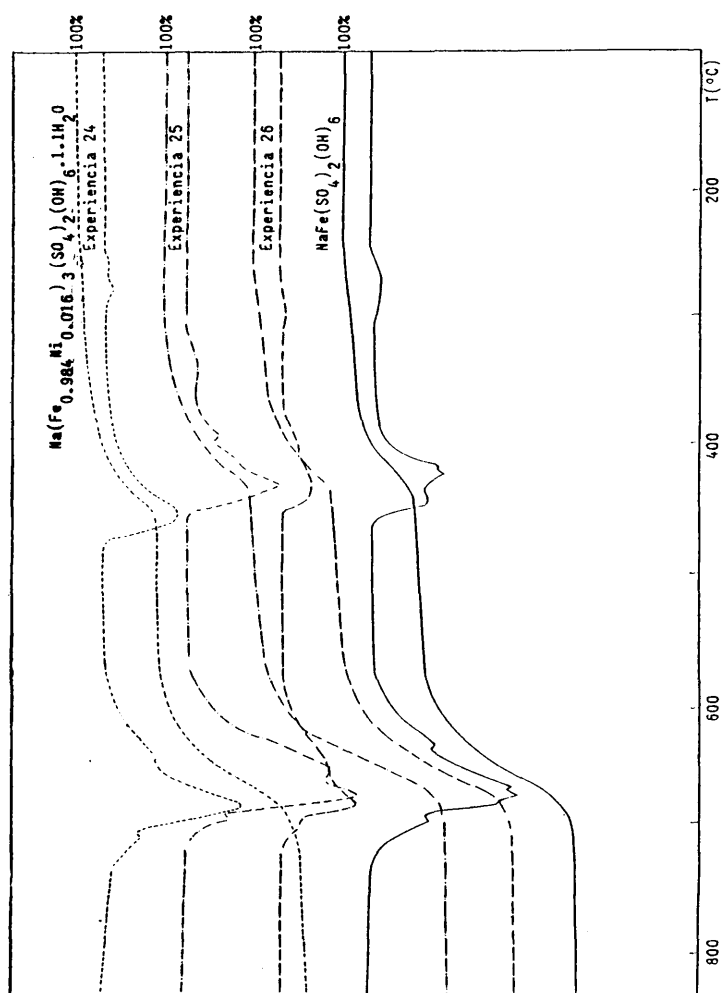


Fig.43b.- Curvas de IG y DTG de natrojarositas del sistema $[\text{SO}_4^{2-}-\text{Fe}^{2+}-\text{Ni}^{2+}-\text{Na}^{+}-\text{H}_2\text{O}]$ con una relación $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{3+} \cdot 3/2$.

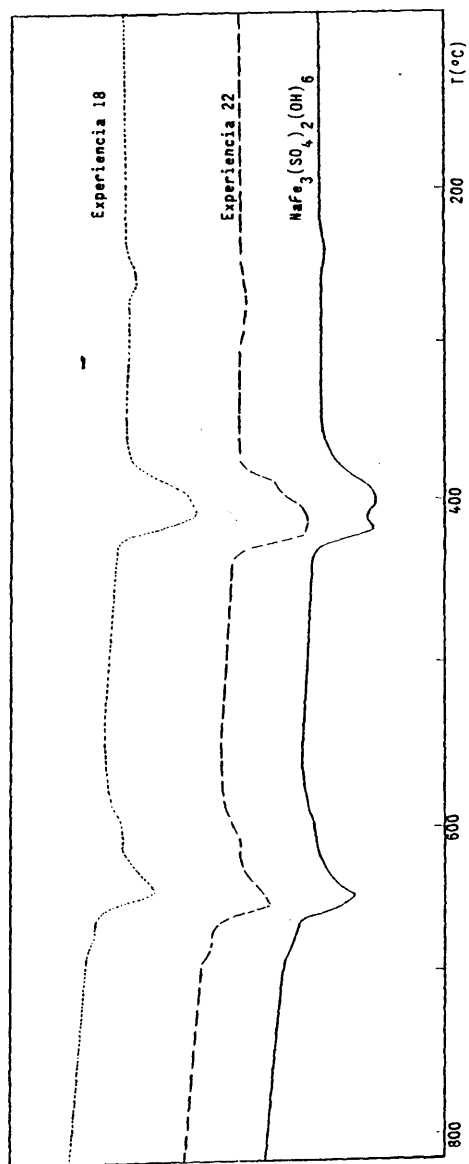


Fig. 44a.- Curvas de DTA de natrojarositas de sistema $[\text{SO}_4^{2-}-\text{Fe}^{3+}-\text{Ni}^{2+}-\text{Na}^+-\text{H}_2\text{O}]$ con una relación $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 1/1$.

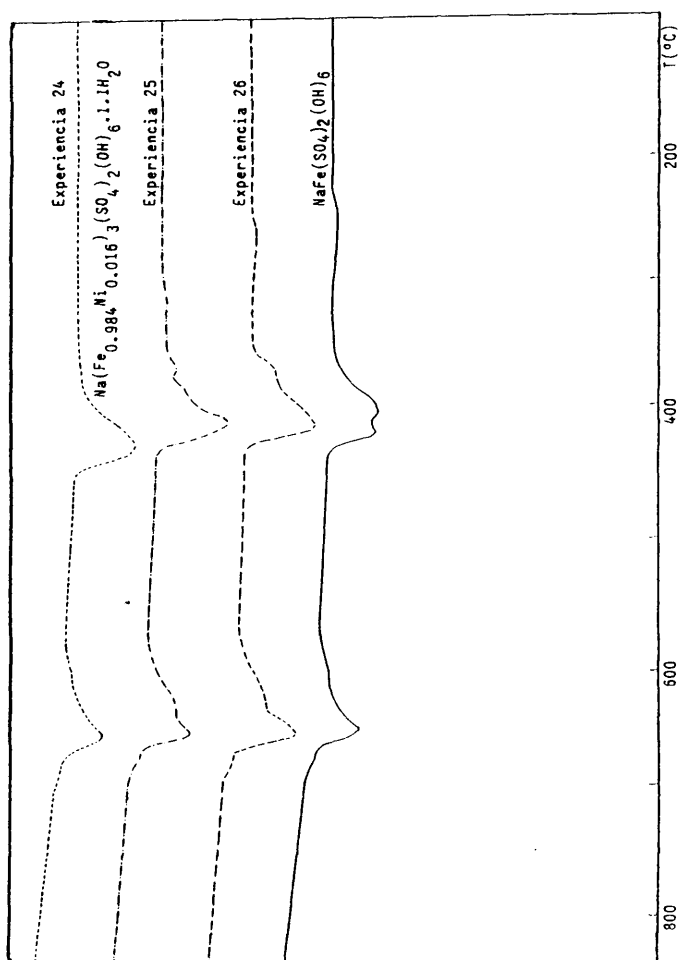


Fig. 44b.- Curvas de DTA correspondientes a natrojarositas del sistema $[\text{SO}_4^{2-}\text{-Fe}^{3+}\text{-Ni}^{2+}\text{-Na}^+\text{-H}_2\text{O}]$ con una relación $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 3/2$.

Tabla 59.- Esquemas de descomposición de natrojarositas del sistema $[\text{SO}_4^{2-}\text{-Fe}^{3+}\text{-Ni}^{2+}\text{-Na}^+\text{-H}_2\text{O}]$ con una relación $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 1/1.

Exp.	Fórmula	%Sustitución isomórfica	Rango de T (°C)	Pérdida de peso		Pérdidas
				calc.	obs.	
18	$\text{Fe}_{0.992}\text{Ni}_{0.008}$	0.8	140-490	14.75	14.74	$4.14 \text{ H}_2\text{O}^+$
			526-730	27.87	29.63	$3/2 \text{ SO}_3^+$
22	$\text{Fe}_{0.994}\text{Ni}_{0.006}$	0.6	232-484	13.36	13.36	$3.60 \text{ H}_2\text{O}^+$
			484-739	27.88	28.91	$3/2 \text{ SO}_3^+$

Tabla 60.- Esquemas de descomposición de natrojarosita del sistema $[\text{SO}_4^{2-}-\text{Fe}^{3+}-\text{Ni}^{2+}-\text{Na}^+-\text{H}_2\text{O}]$ con una relación $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 3/2$.

Exp.	Fórmula	%Sustitución isomórfica	Rango de T (°C)	Pérdida de peso		Pérdidas
				calc.	obs.	
24	$\text{Na}(\text{Fe}_{0.984}\text{Ni}_{0.016})_3(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_6 \cdot 1.1\text{H}_2\text{O}$	1.6	187-466 530-750	14.63 27.86	14.00 27.95	4.1 H_2O^+ 3/2 SO_4^+
25	$\text{Fe}_{0.991}\text{Ni}_{0.009}$	0.9	300-539 550-705	14.69 27.87	14.70 30.12	4.12 H_2O^+ 3/2 SO_4^+
26	$\text{Fe}_{0.992}\text{Ni}_{0.008}$	0.8	258-512 512-755	13.71 27.86	13.74 29.90	3.8 H_2O^+ 3/2 SO_4^+

Tabla 61.- Temperaturas de los máximos de DTA y DTG de nastrojarositas con una relación $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 1/1.

Exp.	Fórmula	%Sustitución isomórfica	T(°C) DTA	T(°C) DTG
18	$\text{Fe}_{0.992}\text{Ni}_{0.008}$	0.8	258, 395, 404 606, 645, 671	284, 419, 433 638*, 671, 692
22	$\text{Fe}_{0.994}\text{Ni}_{0.006}$	0.6	274, 385, 409 606, 645, 673	295, 409, 428 637, 673, 692

* Hombro.

Tabla 62.- Temperaturas de los máximos de DTA y DTG de natrojarositas con una relación $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 3/2.

Exp.	Fórmula	%Sustitución isomórfica	T(°C) DTA	T(°C) DTG
24	$\text{Na}(\text{Fe}_{0.984}\text{Ni}_{0.016})_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 1.1\text{H}_2\text{O}$	1.6	414 585, 637, 666	438 823* 666, 692*
25	$\text{Fe}_{0.991}\text{Ni}_{0.009}$	0.9	365, 405 623, 645, 666	390, 428 645* 671, 688*
26	$\text{Fe}_{0.992}\text{Ni}_{0.008}$	0.8	269, 370, 409 619, 645, 671	290, 390, 433 649* 680, 697*

* Hombre.

3.7. Sistema $SO_4^{2-}-Fe^{3+}-Co^{2+}-Na^+-H_2O$.

3.7.1. Curvas de hidrólisis.

Se han precipitado natrojarositas en presencia de cobalto divalente en soluciones de concentración, en todos los casos, 1N de sal y de sosa. Se han realizado las curvas de hidrólisis del sulfato férrico con hidróxido sódico, para comparar con las obtenidas en presencia de cobalto en solución, ensayándose dos proporciones de sulfato de cobalto y sulfato de hierro 1/1 y 3/2. Las curvas de hidrólisis, en las que intervino el catión cobalto, se realizaron en presencia de flujo de nitrógeno para prevenir la oxidación de dicho catión. Dichas curvas de hidrólisis se recogen en la figura 45.

En estas curvas se observan tres productos de hidrólisis, el primero a pH siempre inferiores a 3 que correspondería a natrojarosita, con unos márgenes de álcali entre el 2 y el 26% para la proporción Co^{2+}/Fe^{3+} 1/1 y entre el 2 y el 23% para la proporción 3/2. El pH en estos casos oscilaría entre 1.63 y 2.47 para la relación 1/1 y 1.61 y 2.40 para la relación 3/2.

El segundo producto de hidrólisis es, en todos los casos, el hidróxido férrico, para terminar la hidrólisis con la precipitación del óxido de hierro. Al igual que se espera que el cobalto entre en la estructura de natrojarosita sustituyendo al hierro,

igualmente puede sustituir a este hierro en el hidróxido y óxido de hierro.

Las curvas de hidrólisis y los datos de pH que en ellas se recogen, nos han permitido establecer los rangos de precipitación de natrojarosita en presencia de cobalto, estos rangos se recogen en la tabla 63.

Como ya se ha indicado, las precipitaciones de todas las experiencias de este sistema se han realizado en presencia de flujo de nitrógeno, para evitar la oxidación del cobalto.

3.7.2. Síntesis e identificación.

Los resultados de la identificación, mediante difracción de rayos-X, de las 60 experiencias realizadas, se recogen en las tablas 64 y 65. A las experiencias que son fases cristalinas únicas, como en los capítulos anteriores, se les ha asignado un número de identificación para su uso en tablas y figuras.

En la tabla 64, se observa que en el caso del cobalto y comparándolo con los anteriormente estudiados, el rango de precipitación de natrojarosita aumenta considerablemente, tanto en porcentaje de álcali en solución, como en temperatura de formación.

A temperatura ambiente se forma natrojarosita como fase cristalina única entre el 9 y el 13% de sosa, por debajo del 9% no existe precipitado y por encima

del 13% precipita como mezcla de fases junto con goetita (FeOOH).

A 60 °C, tanto en tubo cerrado como en el envejecimiento realizado en un matraz erlenmeyer, precipita la fase correspondiente a natrojarosita como fase única desde el 2% hasta el 13% de hidróxido sódico en solución, por encima de este último porcentaje y en los dos casos precipita la mezcla de fases: natrojarosita y goetita.

Cuando el envejecimiento se realiza a 90 °C, en todos los casos en tubo cerrado, precipita natrojarosita si existe un 5% de sosa en la solución, por debajo precipita la mezcla de fases natrojarosita y $\text{Fe}_4\text{SO}_4(\text{OH})_{10}$. A partir del 9% lo hace la mezcla de fases: natrojarosita y goetita. De las muestras envejecidas a 120 °C, todas resultaron ser mezcla de goetita y natrojarosita.

Si la proporción de $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ es de 3/2 la formación de natrojarosita se restringe, pasando a ser del orden que se daba en los sistemas anteriormente estudiados, pero en las relaciones $\text{M}^{\text{II}}/\text{Fe}^{3+}$ 1/1. A temperatura ambiente precipita natrojarosita con un 9% de álcali en el medio, por debajo de este punto no hay precipitado y por encima se obtienen mezclas de fases (natrojarosita y goetita). A 60 °C en las dos variantes empleadas (tubo cerrado y matraz erlenmeyer) precipita natrojarosita con porcentajes de hidróxido sódico entre el 2 y el 5 %, por encima del

5% lo hace junto con goetita.

Si los envejecimientos se realizan a 90 y a 120 °C se obtienen mezclas de fases en todas las proporciones de álcali en solución, dichas mezclas corresponden a natrojarosita y goetita.

De las fases cristalinas únicas: natrojarositas, se han realizado los análisis químicos que se recogen en las tablas 66 y 67. Los porcentajes de cobalto son muy pequeños, por lo que al transcribir dichos análisis químicos a fórmulas y por tanto a átomos por cien, los valores así obtenidos no son significativos, por lo que en algunos casos el número que indica el porcentaje de sustitución carece de valor. En el sistema $[\text{SO}_4^{2-}-\text{Fe}^{3+}-\text{Cu}^{2+}-\text{Na}^+-\text{H}_2\text{O}]$ se dijo que no se utilizarían fórmulas en los casos que tuvieran sustituciones menores del 3%, como en el caso que nos ocupa, la máxima sustitución es de 2.3% sólo se escribirá la fórmula correspondiente a esta experiencia.

En los análisis químicos se observa, asimismo, el porcentaje de OH^- (calculado por diferencia) mayor que el teórico, esto es debido a la existencia de agua de cristalización, como ya se ha dicho anteriormente, que de alguna forma compensarían el déficit de carga creada por la entrada del catión divalente sustituyendo el catión trivalente.

Los datos analíticos correspondientes a la experiencia 27, dan un porcentaje de sustitución de Co^{2+} por Fe^{3+} del 1.4%, con 1.3 moléculas de agua,

mientras que las experiencias 28, 30 y 34 tienen un porcentaje del 0.3% y 1.1., 0.6 y 0.5 moléculas de agua respectivamente. Las experiencias 29, 31 y 32 así mismo tienen un porcentaje de sustitución de Co^{2+} por Fe^{3+} similares, de 1.3%, con 0.6, 0.5 y 0.4 moléculas de agua respectivamente.

Un porcentaje de sustitución del 0.5% corresponde a las experiencias 33 y 37, teniendo 0.6 moléculas de agua ambas. Las experiencias 35 y 36 tienen 0.6 y 1.2% de sustitución, mientras que tienen 0.5 y 0.6 moléculas de agua respectivamente.

En cuanto a las experiencias realizadas con proporción de $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 3/2; la experiencia 38 tiene el porcentaje más alto de sustitución del 2.3%, esta natrojarosita se ha obtenido a temperatura ambiente con 9% de hidróxido sódico en el medio, las moléculas de agua calculadas son de 0.9. Las natrojarositas correspondientes a las experiencias 39 y 42, tienen respectivamente 0.6 y 0.7 moléculas de agua y el mismo porcentaje de sustitución: 0.4%. Respecto a las experiencias 40 y 41, la primera tiene 0.7% de Co^{2+} sustituyendo al Fe^{3+} y la segunda 0.5%, pero ambas tienen la misma cantidad de agua: media molécula.

En las tablas 68 y 69 se recogen los datos correspondientes a la identificación realizada mediante difracción de rayos-X: espaciados observados (d_o), espaciados calculados (d_c), intensidades relativas (I/I_o) y el error relativo ($\Delta\%$), entre los espaciados

observados y los dados por DJTRIZAC et al., 1976 para natrojarositas sintéticas. Todos estos datos se han comparado con los de DJTRIZAC et al., 1976, y los correspondientes a la natrojarosita obtenida por nosotros, sin existir cationes divalentes en el medio.

Después de realizar la identificación mediante difracción de rayos-X, comprobar la existencia de fases cristalinas únicas, mediante microscopía electrónica, y de obtener los datos analíticos para conocer los porcentajes de cobalto introducidos en la red de natrojarosita, en las experiencias 27 a 42, ambas inclusive, se realizó el cálculo de parámetros de la celda unidad, para observar posibles variaciones parametrales en la red de las natrojarositas sintetizadas con cobalto.

En las tablas 70 y 71, se recogen los resultados de estos cálculos, el parámetro a_0 se ha calculado a partir de reflexiones (hk0) y el parámetro c_0 a partir de (001), estas constantes de celdilla, junto con los espaciados observados, se refinaron mediante el programa de cálculo X-ray L-SUCRE, obteniéndose además de a_0 y c_0 , el volumen de la celdilla ($V/\text{\AA}^3$); calculándose a partir de estos datos la densidad cristalográfica de cada compuesto.

Los datos anteriormente citados, se comparan con los obtenidos por DJTRIZAC et al., 1976, para natrojarosita sintética, recogidos en ASTM y con los obtenidos por nosotros para una natrojarosita

sintetizada en condiciones análogas, pero en ausencia de catión divalente.

El estudio realizado mediante difracción de electrones y microscopía electrónica de las muestras correspondientes a las experiencias 27 a 42, natrojarositas, confirman, en todos los casos observados, los resultados obtenidos mediante difracción de rayos-X, la existencia de una sola fase cristalina.

En la figura 46a, se muestra el diagrama de difracción de electrones según el eje de zona $[400]$ correspondiente a la experiencia 27, con un porcentaje de Co^{2+} del 1.4 %; la imagen se recogen en la figura 46b, realizada a 100.000 aumentos.

En la figura 47b, se pone de manifiesto la morfología de la experiencia 29, en la figura 47a, se muestra el diagrama de difracción según el eje de zona $[44\bar{4}]$.

En las figuras 48a y 49b, se recogen los diagramas de difracción de las natrojarositas correspondientes a las experiencias 31 y 32, ambas con 1.3% de Co^{2+} sustituyendo a Fe^{3+} , según el eje de zona $[030]$ en ambos casos; las figuras 48b y 49a, muestra la morfología de estas dos fases.

En la figura 50a, se pone de manifiesto la morfología de la experiencia 33, mientras que la figura 50b, recoge el diagrama de difracción según el eje de zona $[\bar{1}12]$. El diagrama de difracción según

el eje de zona $[12\bar{1}]$ que se recoge en la figura 51b, corresponde a la experiencia 35, en la figura 51a, se muestra la imagen correspondiente a la difracción.

La experiencia 36, con un porcentaje de cobalto del 1.2%, muestra su morfología (aumentos = 8×10^3) y el diagrama de difracción de electrones según el eje $[330]$ en las figuras 52a y 52b. La natrojarosita correspondiente a la experiencia 37, presenta su diagrama de difracción (eje de zona = $[84\bar{1}]$) y su morfología en las figuras 53a y 53b.

La natrojarosita de fórmula $\text{Na}(\text{Fe}_{0.997}\text{Co}_{0.023})_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ (experiencia 38), que es la que presenta mayor porcentaje de sustitución isomórfica, muestra el diagrama de difracción de electrones según el eje de zona $[84\bar{1}]$ en la figura 54a, y la imagen correspondiente a esta difracción en la figura 54b.

En las figuras 55a y 55c, muestran la imagen correspondiente a la difracción, y en segundo término, un aspecto general de la morfología de la experiencia 40. La difracción según el eje de zona $[84\bar{1}]$ se recoge en la figura 55b. La experiencia 41, muestra su morfología en la figura 56b y el diagrama de difracción según el eje de zona $[\bar{4}31]$ en la figura 56a.

3.7.3. Descomposición térmica.

Se ha realizado el estudio del comportamiento térmico, mediante análisis termogravimétrico y termodiferencial de las natrojarositas dobles de Fe^{3+} y Co^{2+} (experiencia 27 a 42), desde temperatura ambiente hasta 800 °C, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

En las figuras 57a, 57b y 58, se recogen las curvas de TG y DTG de las natrojarositas dobles, comparándolas con las correspondientes a natrojarosita pura, cuya descomposición a 10°C/min se ha descrito en el capítulo 3.4.3. En la figura 57a, se muestran las curvas correspondientes a la relación $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 1/1 envejecidas a temperatura ambiente y a 60 °C en matraz erlenmeyer, mientras que en la figura 57b, aparecen recogidas las correspondientes a la relación 1/1 envejecidas a 60 y a 90 °C en tubo cerrado. En la figura 58 aparecen los termogramas de las natrojarositas obtenidas con una relación $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 3/2, envejecidas a temperatura ambiente y a 60 °C, ya que son las únicas temperaturas en que se obtienen natrojarositas como fases únicas, con esta proporción de $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$.

Asimismo, las curvas de DTA de estas experiencias se muestran en las figuras 59a, 59b y 60.

En todas las muestras estudiadas, se confirma la existencia del agua de cristalización que ya se había detectado en los análisis químicos, ambos datos

son bastante concordantes, aunque los datos obtenidos a partir de la descomposición térmica son los que se van a utilizar, ya que los analíticos han sido obtenidos por diferencia de los análisis químicos de sulfato, hierro, cobalto y sodio con el 100%.

En la tabla 72 ,se muestran los esquemas de descomposición de las experiencias 27 a 37, ambas inclusive, que corresponden a natrojarositas dobles de hierro y cobalto, obtenidas con una relación $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 1/1. En la tabla 73, se recogen los esquemas de las natrojarositas precipitadas con una relación 3/2, experiencias 38, 40 y 42.

Las temperaturas de los máximos de DTG y DTA se recogen en las tablas 74 y 75, comparándose con las correspondientes a natrojarosita.

El primer rango de temperaturas en TG corresponde, en todos los casos a la pérdida del agua de cristalización en primer lugar, obteniéndose las fases anhidras, y en segundo lugar, de los OH^- en forma de tres moléculas de agua. El segundo rango de temperaturas corresponde a la destrucción de la estructura de la natrojarosita perdiéndose SO_3 .

En estos compuestos empieza el proceso de descomposición entre 150 °C (experiencia 38) y 285 °C (experiencia 33), la natrojarosita que comienza la descomposición a 150 °C es la que tiene mayor porcentaje de sustitución de Co^{2+} por Fe^{3+} , el 2.3%, y la que empieza la descomposición a temperatura mayor;

tiene un 0.5% de cobalto en la estructura de natroja-rosita. La pérdida del agua termina entre 428 y 521 °C, la temperatura más baja corresponde a la experiencia 38 (2.3% de cobalto) y la más alta para la experiencia 33 (0.5% de cobalto).

El segundo proceso comienza entre 435 °C (experiencia 41, 0.5% de cobalto) y 521 °C (experiencia 36, 1.2% de cobalto, experiencia 35 con 0.6% de Co^{2+} y experiencia 33 con 0.5% de Co^{2+}) y termina entre 713 °C (experiencia 27, 1.4% de cobalto) y 790 °C (experiencia 38, 2.3% de cobalto). A estas temperaturas se obtiene el óxido de hierro tipo hematites y el sulfato de sodio.

Realizados los análisis químicos de los residuos a 800 °C, se observó que los datos del análisis correspondiente al cobalto estaban conformes con los datos iniciales.

3.8.4. *Discusión.*

Se han obtenido natrojarositas dobles de cobalto y hierro, mediante la hidrólisis rápida con NaOH de soluciones que contienen ambos sulfatos metálicos (cobalto y hierro). Estudiándose, asimismo, los límites y condiciones de formación de dichos materiales.

DUTRIZAC et al., 1981, sintetiza jarositas de metales alcalinos en presencia de cationes divalentes, y solamente se introduce en las estructuras de estas jarositas, entre 0.06 y 0.13% de cobalto. Las condiciones experimentales de este autor son distintas a las utilizadas en este trabajo, ya que la precipitación se realiza en medio clorhídrico, y nosotros empleamos el medio sulfato. En nuestras condiciones, los porcentajes analíticos de cobalto que encontramos en natrojarositas oscilan entre 0.08 y 0.74%, que corresponden a un porcentaje comprendido entre 0.3 y 2.3% de cobalto sustituyendo al hierro trivalente. Nuestros porcentajes analíticos son siempre superiores a los encontrados en la bibliografía existente.

Estas fases correspondientes a natrojarositas dobles de hierro y cobalto, como en los casos ya estudiados de cobre, zinc y níquel, cristalizan con agua, para compensar el defecto de carga producido por la sustitución de un catión divalente por otro trivalente. La presencia de dicho agua se observa en los análisis químicos (ver tabla 67), ya que los porcentajes cal-

culados por diferencia de OH^- , son superiores a los teóricos correspondientes a natrojarosita pura. El número de moléculas de agua presentes en la estructura se calcula, asimismo, a partir de las curvas de TG de cada compuesto (ver tablas 73 y 75), perdiéndose este agua a temperaturas superiores a 150°C . El número de moléculas de agua en natrojarositas dobles de hierro y cobalto, calculadas a partir de los análisis químicos, oscila entre 0.4 y 1.3, inferior a los casos anteriormente estudiados, correspondientes a cobre, zinc y níquel.

Estas fases se forman en un margen de temperatura superior al de casos anteriores, ya que se obtienen entre temperatura ambiente y 90°C , siendo los márgenes de sosa, asimismo, más amplios, ya que precipitan entre el 2 y el 13% de NaOH, ambos inclusive. Estas condiciones son para el caso de que exista la misma proporción de sulfato de cobalto y sulfato de hierro en el medio, si existe más cantidad de sulfato de cobalto, las condiciones de temperatura se limitan entre ambiente y 60°C y el porcentaje de álcali no supera el 9%.

Para la proporción 1/1 de $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ se obtienen natrojarositas dobles a temperatura ambiente con el 9 y el 13% de NaOH en el medio, por debajo de estas proporciones de sosa, no hay precipitado y por encima existe mezcla de fases de natrojarosita y gnetita (FeOOH). A 60°C se obtiene esta fase entre el 2 y el

13% de NaOH, y a 90 °C con un 5% de álcali en el medio, fuera de estas condiciones precipita como mezcla de fase con goetita.

Con una proporción de $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 3/2, se obtiene a temperatura ambiente con el 9% de NaOH y a 60 con el 2 y el 5% de sosa, fuera de estos límites existe mezcla de fase de natrojarosita con goetita o viceversa.

La morfología de estas fases es, como ya se ha dicho anteriormente, similar a la del compuesto puro, la mayoría de los cristales que aparecen tienen simetría hexagonal.

En las constantes reticulares de las celdillas de estos compuestos, se observan variaciones respecto al compuesto puro, ambos parámetros a_0 y c_0 , aumentan como norma general desde el compuesto puro hasta el compuesto con mayor sustitución isomórfica (experiencia 38, con un 2.3% de cobalto sustituyendo al hierro); a_0 varía entre 7.298(3) Å para natrojarosita pura y 7.330(2) Å para la experiencia 38. La variación de parámetro c_0 es un poco más acusada, ya que los valores que toma son 16.556(7) Å y 16.681(4) Å, respectivamente.

Las temperaturas a que se produce el inicio de los procesos de descomposición de estos compuestos son superiores en la mayoría de los casos (salvo en las experiencias 27, 32 y 38 que son de 207 °C, 221 °C y 150 °C) a la de natrojarosita pura, esta situación es similar a la encontrada en los otros tres

sistemas: Fe-Cu, Fe-Zn y Fe-Ni. Estas experiencias corresponden a los porcentajes de sustitución más altos.

Asimismo, las temperaturas finales del segundo proceso de descomposición de natrojarositas dobles de hierro y cobalto, son superiores también, en la mayoría de los casos, a los del compuesto puro, ya que la temperatura de este último es de 722 °C aproximadamente y la de las fases dobles se sitúan del orden de 740 °C como media.

La pérdida del agua de cristalización y de los OH^- en forma de tres moléculas de agua en natrojarosita pura, se resuelve en dos efectos endotérmicos, el segundo de ellos normalmente desdoblado en dos picos, en las experiencias 27, 32 y 35 esta pérdida transcurre de esta forma, en las experiencias 31, 36, 37, 40 y 41, el segundo efecto no aparece desdoblado, mientras que en las experiencias 29, 33 y 38, toda la pérdida de agua y OH^- queda englobada en un solo máximo.

El número de moléculas de agua calculadas a partir de los datos del análisis termogravimétrico, son concordantes con las calculadas con los datos analíticos, oscilando dicho número en este caso entre 0.2 y 1.

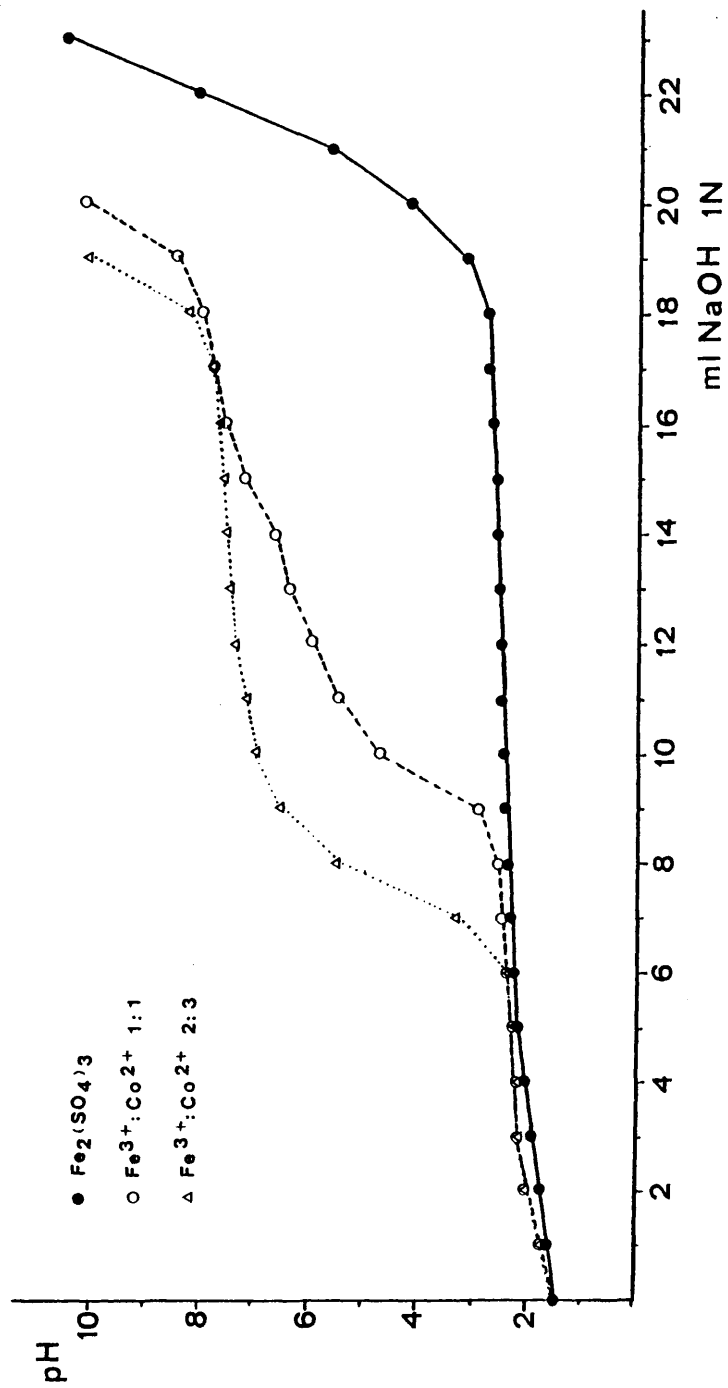


Fig. 45.- Curva de hidrólisis de natrojarosita en presencia de cobalto.

Tabla 63.- Porcentajes de NaOH (1N) y pH de precipitación de natrojarositas del sistema $[SO_4^{2-}-Fe^{3+}-Co^{2+}-Na^+-H_2O]$.

Co ²⁺ /Fe ³⁺ 1/1		Co ²⁺ /Fe ³⁺ 3/2	
%NaOH añadido	pH	%NaOH añadido	pH
2	1.63	2	1.61
5	1.75	5	1.78
9	2.02	9	2.10
13	2.18	13	2.18
20	2.32	18	2.18
26	2.47	23	2.40

Tabla 64.- Resultados de las experiencias realizadas en el sistema $[SO_4^{2-}-Fe^{3+}-Co^{2+}-Na^+-H_2O]$ con una relación de $Co^{2+}/Fe^{3+} = 1/1$.

$\%NaOH$ T (°C)	2	5	9	13	20	25
ambiente	—	—	Natrojarosita Exp. 27	Natrojarosita Exp. 28	Natrojarosita + α -FeOOH	α -FeOOH + Natrojarosita
60	Natrojarosita Exp. 29	Natrojarosita Exp. 30	Natrojarosita Exp. 31	Natrojarosita Exp. 32	Natrojarosita + α -FeOOH	Natrojarosita + α -FeOOH
60*	Natrojarosita Exp. 33	Natrojarosita Exp. 34	Natrojarosita Exp. 35	Natrojarosita Exp. 36	Natrojarosita + α -FeOOH	Natrojarosita + α -FeOOH
90*	Natrojarosita + $Fe_4(SO_4)(OH)_{10}$	Natrojarosita Exp. 37	Natrojarosita + α -FeOOH	Natrojarosita + α -FeOOH	α -FeOOH + Natrojarosita	α -FeOOH + Natrojarosita
120*	Natrojarosita + α -FeOOH	Natrojarosita + α -FeOOH	Natrojarosita + α -FeOOH	Natrojarosita + α -FeOOH	α -FeOOH + Natrojarosita	α -FeOOH + Natrojarosita

* Tubo sellado

- No hay precipitado

Tabla 65.- Resultados de las experiencias realizadas en el sistema $[SO_4^{2-}-Fe^{3+}-Co^{2+}-Na^+-H_2O]$ con una relación $Co^{2+}/Fe^{3+} = 3/2$.

$\frac{\%NaOH}{T(^{\circ}C)}$	2	5	9	13	18	23
ambiente	—	—	Natrojarosita + Exp. 38 $\alpha-FeOOH$	Natrojarosita + $\alpha-FeOOH$	Natrojarosita + $\alpha-FeOOH$	$\alpha-FeOOH$ + Natrojarosita
60	Natrojarosita Exp. 39	Natrojarosita Exp. 40	Natrojarosita + $\alpha-FeOOH$	Natrojarosita + $\alpha-FeOOH$	$\alpha-FeOOH$ + Natrojarosita	$\alpha-FeOOH$ + Natrojarosita
60*	Natrojarosita Exp. 41	Natrojarosita Exp. 42	Natrojarosita + $\alpha-FeOOH$	Natrojarosita + $\alpha-FeOOH$	$\alpha-FeOOH$ + Natrojarosita	$\alpha-FeOOH$ + Natrojarosita
90*	Natrojarosita + $\alpha-FeOOH$	Natrojarosita + $\alpha-FeOOH$	$\alpha-FeOOH$ + Natrojarosita	$\alpha-FeOOH$ + Natrojarosita	$\alpha-FeOOH$ + Natrojarosita	$\alpha-FeOOH$ + Natrojarosita
120*	$\alpha-FeOOH$ + Natrojarosita	$\alpha-FeOOH$ + Natrojarosita	$\alpha-FeOOH$ + Natrojarosita	$\alpha-FeOOH$ + Natrojarosita	$\alpha-FeOOH$ + Natrojarosita	$\alpha-FeOOH$ + Natrojarosita

* Tubo sellado

- No hay precipitado

Tabla 66.- Análisis químicos del sistema $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 1/1.

Exp.	%Fe ³⁺	%Co ²⁺	%SO ₄ ²⁻	%Na ⁺	%OH ⁻
TEORICOS	34.60	-	39.61	4.74	21.05
27	29.61	0.41	39.67	4.75	25.56
28	30.78	0.08	39.65	4.74	24.75
29	31.86	0.42	39.78	4.78	23.24
30	32.59	0.11	39.51	4.69	23.90
31	33.15	0.43	39.16	4.67	22.59
32	32.5	0.41	39.60	4.80	22.69
33	32.73	0.17	39.50	4.67	22.93
34	34.83	0.12	38.53	4.55	21.97
35	33.31	0.19	39.42	4.67	22.41
36	33.60	0.40	39.12	4.69	22.19
37	32.14	0.16	39.71	4.75	23.24

* Calculados por diferencia.

Nota: DJTRIZAC, 1981, halla un valor máximo de Co del 0.13%.

Tabla 67.- Análisis químicos del sistema $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 3/2.

Exp.	$\%\text{Fe}^{3+}$	$\%\text{Co}^{2+}$	$\%\text{SO}_4^{2-}$	$\%\text{Na}^+$	$\%\text{OH}^-$
TEORICOS	34.60	-	39.61	4.74	21.05
38	32.19	0.74	39.02	4.62	23.43
39	32.38	0.12	39.55	4.70	23.05
40	32.97	0.23	39.54	4.68	22.58
41	32.35	0.15	39.65	4.76	23.09
42	33.36	0.14	39.02	4.64	22.84

* Calculados por diferencia.

Tabla 68.- Espaciados observados y calculados de natrojarositas del sistema $[\text{SO}_4^{2-}\text{-Fe}^{3+}\text{-Co}^{2+}\text{-Na}^+\text{-H}_2\text{O}]$ con una relación $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 1/1.

NaFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆			NaFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆			Exp. 27				Exp. 29			
(1)			(2)										
hkl	d(Å)	1/I _o	d _o (Å)	d _c (Å)	1/I _o	d _o (Å)	d _c (Å)	1/I _o	Δ %	d _o (Å)	d _c (Å)	1/I _o	Δ %
101	5.94	30	5.88	5.905	25	5.94	5.932	15	0	5.92	5.931	20	0.3
003	5.57	40	5.51	5.519	40	5.56	5.560	30	0.2	5.58	5.583	25	-0.2
012	5.06	90	5.01	5.024	100	5.05	5.051	90	0.2	5.04	5.056	80	0.4
110	3.66	30	3.64	3.649	10	3.67	3.664	15	-0.3	3.65	3.662	15	0.3
104	3.49	20	3.46	3.463	15	3.48	3.485	10	0.3	3.49	3.494	10	0
021	3.12	90	3.10	3.104	90	3.12	3.117	95	0	3.11	3.115	100	0.3
113	3.06	100	3.04	3.042	90	3.06	3.059	100	0	3.06	3.062	90	0
202				2.9525			2.9660				2.9655		
015	2.960	20	2.929	2.9331	10	2.960	2.9528	10	0	2.963	2.9619	15	-0.1
006	2.783	30	2.757	2.7594	20	2.779	2.7798	20	0.1	2.761	1.7914	5	0.8
024	2.527	30	2.509	2.5118	25	2.525	2.5253	20	0.08	2.527	2.5279	20	0
122	2.308	10	-	-	-	2.302	2.3053	5	0.3	-	-	-	-
107	2.236	50	2.214	2.2151	30	2.230	2.2307	30	0.3	2.340	2.2386	25	-0.2
303	1.979	50	1.968	1.9683	25	1.977	1.9773	30	0.1	1.977	1.9770	30	0.1
027	1.909	30	1.893	1.8936	20	1.905	1.9054	10	0.2	1.911	1.9099	10	-0.1
009	1.857	10	-	-	-	1.852	1.8532	5	0.3	1.864	1.8609	5	-0.4
220	1.834	50	1.825	1.8246	25	1.832	1.8322	35	0.1	1.831	1.8308	40	0.2
208				1.7324			1.7425				1.7401		
223	1.743	20	1.733	1.7313	10	1.741	1.7402	10	0.1	1.740	1.7396	10	0.2
312	1.724	20	1.716	1.7150	10	1.723	1.7224	10	0.05	1.722	1.7214	10	0.1
217	1.693	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
119	1.657	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
134	1.623	20	-	-	-	1.622	1.6217	5	0.06	-	-	-	-
401							1.5796				1.5785		
128	1.578	20	-	-	-	1.575	1.5736	10	0.2	1.575	1.5768	10	0.2
042				1.5521			1.5588				1.5578		
315	1.560	20	1.552	1.5493	10	1.558	1.5569	10	0.1	1.559	1.5573	10	0.06
226	1.532	30	1.523	1.5220	15	1.530	1.5298	5	0.1	1.532	1.5309	10	0
404	1.484	10	-	-	-	1.484	1.4830	5	0	1.483	1.4828	15	0.07
0210				1.4665			1.4764				1.4809		
0111	1.479	40	1.468	1.4642	15	1.476	1.4747	15	0.2	1.475	1.4805	20	0.3

(1) Sintetizada por DUTRIZAC et. al., (1976).

(2) Sintetizada por nosotros en las mismas condiciones experimentales que las natrojarositas con metales divalentes.

Tabla 68.- Espaciados observados y calculados de natrojarositas del sistema $[\text{SO}_4^{2-}\text{-Fe}^{3+}\text{-Co}^{2+}\text{-Na}^+\text{-H}_2\text{O}]$ con una relación $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 1/1. (Continuación).

Exp. 31				Exp. 32				Exp. 33			
d_o (Å)	d_c (Å)	I/I_o	$\Delta\%$	d_o (Å)	d_c (Å)	I/I_o	$\Delta\%$	d_o (Å)	d_c (Å)	I/I_o	$\Delta\%$
5.89	5.911	25	0.8	5.91	5.923	20	0.5	5.88	5.919	20	1.0
5.52	5.518	35	0.9	5.54	5.541	30	0.5	5.55	5.573	25	0.4
5.02	5.027	95	0.8	5.04	5.040	90	0.4	5.03	5.046	70	0.6
3.65	3.653	15	0.3	3.66	3.660	15	0	3.64	3.654	15	0.5
3.46	3.464	15	0.9	3.47	3.475	10	0.6	3.48	3.488	10	0.3
3.10	3.108	100	0.6	3.11	3.114	90	0.3	3.10	3.109	100	0.6
3.04	3.046	95	0.6	3.05	3.054	100	0.3	3.05	3.056	95	0.3
2.952	2.9554	15	0.3	2.959	2.9617	10	0.04	2.955	2.9594	15	0.2
	2.9336				2.9441				2.9566		
2.759	2.7591	25	0.9	2.768	2.7703	15	0.5	2.786	2.7867	15	-0.1
2.513	2.5136	20	0.6	2.518	2.5203	20	0.9	2.521	2.5230	15	0.2
-	-	-	-	-	-	-	-	2.298	2.2997	5	0.4
2.216	2.2153	35	0.9	2.225	2.2237	30	0.5	2.236	2.2347	25	0
1.971	1.9703	30	0.4	1.975	1.9744	35	0.2	1.970	1.9730	25	0.4
1.895	1.8943	10	0.7	-	-	-	-	1.908	1.9064	10	0.05
-	-	-	-	-	-	-	-	1.857	1.8578	5	0
1.827	1.8267	30	0.4	1.830	1.8301	25	0.2	1.827	1.8269	35	0.4
-	1.7341	-	-	-	1.7377	-	-	-	1.7439	-	-
1.735	1.7318	10	0.5	1.738	1.7377	15	0.3	1.737	1.7361	10	0.3
1.717	1.7169	10	0.4	1.721	1.7202	10	0.2	1.718	1.7178	10	0.3
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1.616	1.6158	5	0.4	1.619	1.6193	10	0.2	1.617	1.6183	5	0.4
-	-	-	-	-	1.5773	-	-	-	1.5751	-	-
-	-	-	-	1.578	1.5698	10	0	1.576	1.5738	15	0.1
1.554	1.5748	10	0.4	1.557	1.5568	10	0.2	1.556	1.5546	10	0.2
-	1.5649	-	-	-	1.5542	-	-	-	1.5542	-	-
-	-	-	-	1.527	1.5270	15	0.3	1.529	1.5279	15	0.2
1.468	1.4777	15	0.5	-	-	-	-	1.481	1.4797	20	0.2
1.464	1.4668	10	0.9	1.470	1.4721	15	0.6	1.478	1.4783	15	0.07
-	1.4661	-	-	-	1.4699	-	-	-	1.4780	-	-

Tabla 68.- Espaciados observados y calculados de natrojarositas del sistema $[SO_4^{2-}-Fe^{3+}-Co^{2+}-Na^+-H_2O]$ con una relación Co^{2+}/Fe^{3+} 1/1. (Continuación).

Exp. 35				Exp. 36				Exp. 37			
d_o^o (Å)	d_c^o (Å)	I/I_o	$\Delta\%$	d_o^o (Å)	d_c^o (Å)	I/I_o	$\Delta\%$	d_o^o (Å)	d_c^o (Å)	I/I_o	$\Delta\%$
5.91	5.919	15	0.5	5.91	5.918	20	0.5	5.91	5.912	20	0.5
5.54	5.531	40	0.5	5.53	5.525	30	0.7	5.55	5.572	70	0.4
5.03	5.036	85	0.6	5.03	5.034	90	0.6	5.03	5.047	100	0.6
3.66	3.658	10	0	3.65	3.658	10	0.3	3.65	3.655	10	0.3
3.47	3.471	15	0.6	3.47	3.468	10	0.6	3.48	3.488	10	0.3
3.11	3.112	90	0.3	3.11	3.112	95	0.3	3.11	3.110	75	0.3
3.05	3.051	100	0.3	3.05	3.050	100	0.3	3.05	3.056	85	-
2.957	2.9598	10	0.1	2.956	2.9593	10	0.1	2.956	2.9604	15	0.1
	2.9399				2.9372				2.9566		
2.768	2.7656	25	0.5	2.762	2.7623	15	0.8	2.778	2.7863	30	0.2
2.518	2.5179	20	0.9	2.516	2.5168	20	0.4	2.521	2.5235	15	0.2
2.301	2.3010	5	0.3	-	-	-	-	-	-	-	-
2.220	2.2202	35	0.7	2.219	2.2179	30	0.8	2.234	2.2345	40	0.09
1.974	1.9732	25	0.3	1.973	1.9729	30	0.3	1.971	1.9736	25	0.4
1.898	1.8981	10	0.5	1.897	1.8966	10	0.4	1.906	1.9065	10	0.2
1.842	1.8437	5	0.8	-	-	-	-	1.857	1.8575	10	0
1.830	1.8292	25	0.2	1.820	1.8292	30	0.8	1.829	1.8277	20	0.3
1.737	1.7367	10	0.3	1.739	1.7365	10	0.3	1.739	1.7440	10	0.2
	1.7354				1.7339				1.7366		
1.720	1.7193	5	0.2	1.720	1.7192	5	0.2	1.719	1.7184	5	0.2
1.683	1.6848	5	0.6	-	-	-	-	-	-	-	-
1.646	1.6465	5	0.7	-	-	-	-	-	-	-	-
1.619	1.6182	5	0.2	1.619	1.6179	5	0.2	1.618	1.6189	5	0.3
1.577	1.5769	5	0.06	1.577	1.5769	5	0.06	1.576	1.5758	10	0.1
	1.5679				1.5668				1.5740		
1.555	1.5560	5	0.3	1.566	1.5559	5	-0.04	-	-	-	-
	1.5531				1.5527				-		
1.525	1.5257	10	0.4	1.526	1.5251	10	0.4	1.529	1.5282	10	0.2
1.488	1.4799	5	-0.3	-	-	-	-	-	-	-	-
1.470	1.4700	15	0.6	1.469	1.4685	10	0.7	1.468	1.4782	20	0.7
	1.4675				1.4658				1.4778		

Tabla 69.- Datos de difracción de rayos-X de natrojarositas del sistema $\{ \text{SO}_4^{2-} - \text{Fe}^{3+} - \text{Co}^{2+} - \text{Na}^+ - \text{H}_2\text{O} \}$ con una relación $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 3/2$.

$\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ (1)			$\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ (2)			Exp. 38			$\Delta\%$
hkl	$d(\text{\AA})$	I/I_0	$d_0(\text{\AA})$	$d_c(\text{\AA})$	I/I_0	$d_0(\text{\AA})$	$d_c(\text{\AA})$	I/I_0	
101	5.94	30	5.88	5.905	25	5.93	5.933	25	0.2
003	5.57	40	5.51	5.519	40	5.56	5.560	30	0.2
012	5.06	90	5.01	5.024	100	5.05	5.051	90	0.2
110	3.66	30	3.64	3.649	10	3.66	3.665	15	0
104	3.49	20	3.46	3.463	15	3.48	3.485	15	0.3
021	3.12	90	3.10	3.104	90	3.12	3.118	95	0
113	3.06	100	3.04	3.042	90	3.06	3.060	100	0
202	2.960	20	2.929	2.9525	10	2.966	2.9665	10	-0.2
015				2.9331			2.9532		
006	2.783	30	2.757	2.7594	20	2.778	2.7802	20	0.2
024	2.527	30	2.509	2.5118	25	2.524	2.5257	20	0.1
122	2.308	10	-	-	-	-	-	-	-
107	2.236	50	2.214	2.2151	30	2.230	2.2310	35	0.3
303	1.979	50	1.968	1.9683	25	1.978	1.9777	35	0.05
027	1.909	30	1.893	1.8936	20	1.906	1.9057	15	0.2
009	1.857	10	-	-	-	1.855	1.8534	5	0.1
220	1.834	50	1.825	1.8246	25	1.833	1.8325	35	0.06
208				1.7324			1.7427		
223	1.743	20	1.733	1.7313	10	1.741	1.7405	10	0.1
312	1.724	20	1.716	1.7150	10	1.724	1.7227	10	0
217	1.693	5	-	-	-	-	-	-	-
119	1.657	5	-	-	-	-	-	-	-
134	1.623	20	-	-	-	-	-	-	-
401							1.5799		
128	1.578	20	-	-	-	1.575	1.5739	10	0.2
042				1.5521			-		
315	1.560	20	1.552	1.5493	10	-	-	-	-
226	1.532	30	1.523	1.5220	15	1.529	1.5301	15	0.2
404	1.484	10	-	-	-	-	-	-	-
0210				1.4665			1.4766		
0111	1.479	40	1.468	1.4642	15	1.476	1.4750	15	0.2

(1) Sintetizada por DUTRIZAC et. al., (1976).

(2) Sintetizada por nosotros en las mismas condiciones experimentales que las natrojarositas con metales divalentes.

Tabla 69.- Datos de difracción de rayos-X de natrojarositas del sistema $[\text{SO}_4^{2-}\text{-Fe}^{3+}\text{-Co}^{2+}\text{-Na}^+\text{-H}_2\text{O}]$ con una relación $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 3/2. (Continuación).

Exp. 40				Exp. 41			
d_o (Å)	d_c (Å)	I/I_o	$\Delta\%$	d_o (Å)	d_c (Å)	I/I_o	$\Delta\%$
5.89	5.917	15	0.8	5.92	5.926	20	0.3
5.52	5.573	25	0.2	5.56	5.573	25	0.2
5.02	5.035	100	0.8	5.04	5.050	90	0.4
3.65	3.656	10	0.3	3.66	3.659	10	0
3.47	3.471	15	0.6	3.49	3.489	10	0
3.11	3.110	85	0.3	3.11	3.113	100	0.3
3.05	3.051	95	0.3	3.06	3.059	90	0
2.950	2.9583	10	0.3	2.960	2.9632	10	0
	2.9408				2.9575		
2.767	2.7672	25	0.5	2.785	2.7866	15	-0.07
2.515	2.5174	20	0.5	2.522	2.5252	15	0.2
-	-	-	-	2.300	2.3028	5	0.3
2.224	2.2212	35	0.5	2.232	2.2350	20	0.2
1.972	1.9722	30	0.4	1.975	1.9754	25	0.2
1.899	1.8983	10	0.5	1.904	1.9074	10	0.3
-	-	-	-	-	-	-	-
1.828	1.8280	25	0.3	1.830	1.8296	30	0.2
1.736	1.7358	10	0.5	1.739	1.7447	10	0.2
	1.7357				1.7383		
1.719	1.7183	5	0.2	1.721	1.7202	5	0.2
-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-
1.618	1.6175	5	0.3	1.620	1.6204	5	0.2
1.577	1.5760	5	0.06	1.578	1.5774	5	0
	1.5680				1.5748		
1.553	1.5551	5	0.3	1.555	1.5568	5	0.3
	1.5525				1.5559		
1.526	1.5253	5	0.4	1.529	1.5294	10	0.2
	1.4704				1.4787		
1.476	1.4682	10	0.2	1.479	1.4780	10	0

Tabla 70.- Constantes reticulares de natrojarosita del sistema $[\text{SO}_4^{2-}\text{Fe}^{3+}\text{Co}^{2+}\text{Na}^+\text{H}_2\text{O}]$ con una relación $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 1/1

EXPERIENCIA	% Sustitución isomórfica	a(Å)	c(Å)	c/a	V(Å ³)	D _x (g/cm ³)
$\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ (1)	-	7.329(2)	16.703(4)	2.279	777.0	3.11
$\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ (2)	-	7.298(3)	16.556(7)	2.269	763.7(5)	3.167
$\text{Fe}_{0.986}\text{Co}_{0.014}$	1.4	7.329(1)	16.679(4)	2.276	775.8(3)	3.240
$\text{Fe}_{0.987}\text{Co}_{0.013}$	1.3	7.323(2)	16.748(6)	2.287	779.9(4)	3.146
$\text{Fe}_{0.987}\text{Co}_{0.013}$	1.3	7.307(1)	16.554(4)	2.266	765.4(3)	3.216
$\text{Fe}_{0.987}\text{Co}_{0.013}$	1.3	7.3203(8)	16.622(3)	2.271	771.4(2)	3.161
$\text{Fe}_{0.995}\text{Co}_{0.005}$	0.5	7.308(2)	16.720(7)	2.288	773.3(4)	3.186
$\text{Fe}_{0.994}\text{Co}_{0.006}$	0.6	7.3177(8)	16.593(3)	2.268	769.5(2)	3.201
$\text{Fe}_{0.988}\text{Co}_{0.012}$	1.2	7.317(1)	16.574(4)	2.265	768.4(2)	3.194
$\text{Fe}_{0.995}\text{Co}_{0.005}$	0.5	7.311(2)	16.717(7)	2.287	773.8(5)	3.190

(1) Sintetizada por OUTRIZAC et al., 1976.

(2) Sintetizada por nosotros en condiciones experimentales similares a las utilizadas para las series con metal divalente.

Tabla 71.- Constantes reticulares de natrojarositas del sistema $[SO_4^{2-}-Fe^{3+}-Co^{2+}-Na^+-H_2O]$ con una relación $Co^{2+}/Fe^{3+} = 3/2$.

EXPERIENCIA	% Sustitución isomórfica	$a(A)$	$c(A)$	c/a	$v(A)$	$D_A(g/cm^3)$
$NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ (1)	-	7.329(2)	16.703	2.279	777.0	3.11
$NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ (2)	-	7.298(3)	16.556(7)	2.269	763.7(5)	3.167
38 $Na(Fe_{0.977}Co_{0.023})_3(SO_4)_2(OH)_6 \cdot 0.7H_2O$	2.3	7.330(2)	16.681(4)	2.276	776.2(4)	3.204
40 $Fe_{0.993}Co_{0.007}$	0.7	7.312(2)	16.603(7)	2.271	768.8(4)	3.199
41 $Fe_{0.995}Co_{0.005}$	0.5	7.318(1)	16.719(5)	2.285	775.5(3)	3.159

(1) Sintetizada por OUIRIZAC et al., 1976.

(2) Sintetizada por nosotros en condiciones experimentales similares a las utilizadas para las series con metal divalente.

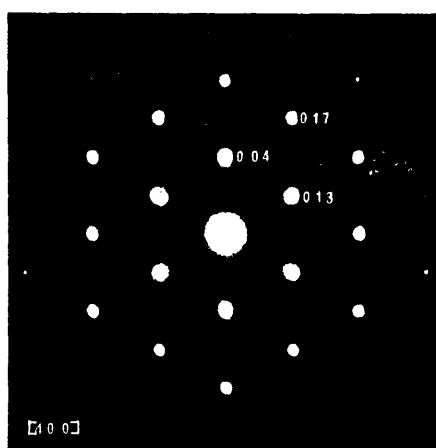


Fig. 46 a.- Diagrama de difracción de electrones según el eje de zona [400] correspondiente a la experiencia 27.



Fig. 46 b.- Imagen correspondiente a la difracción anterior. Aumentos = 100×10^3 .

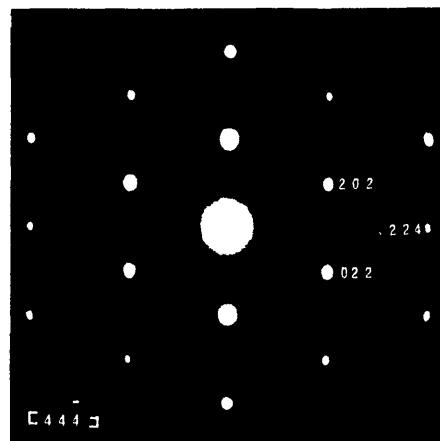


Fig. 47 a.- Diagrama de difracción según el eje de zona $[44\bar{4}]$ de la natrojarosita correspondiente a la experiencia 29.

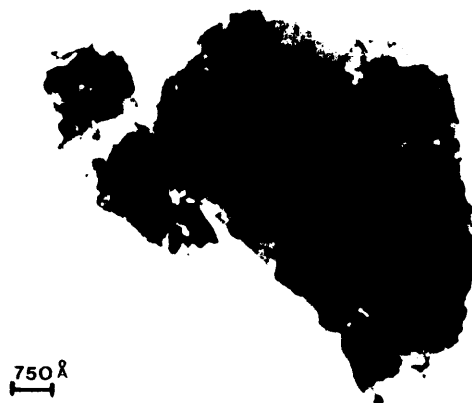


Fig. 47 b.- Morfología de esta fase. Aumentos = 60×10^3 .

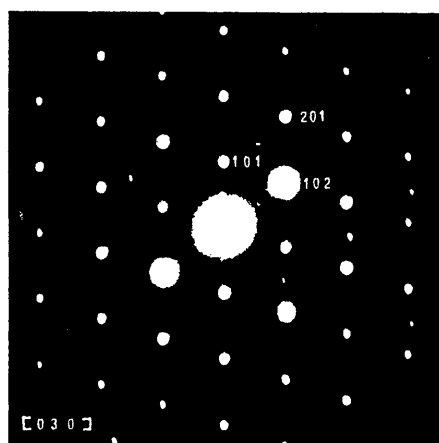


Fig.48a.- Diagrama de difracción según el eje de zona [030] de la experiencia 31.



Fig.48b.- Imagen correspondiente a la difracción anterior.
Aumentos = 12×10^3 .

-268-



Fig. 49a.- Micrografia de la natrojarosita con una sustitución $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ de 1.3% (Experiencia 32). Aumentos = 100×10^3 .

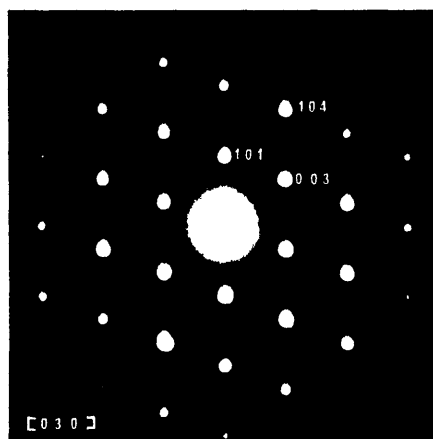


Fig. 49b.- Difracción de electrones según el eje de zona [030].



Fig. 50a.- Morfología de la experiencia 33. Aumentos = 60×10^3 .

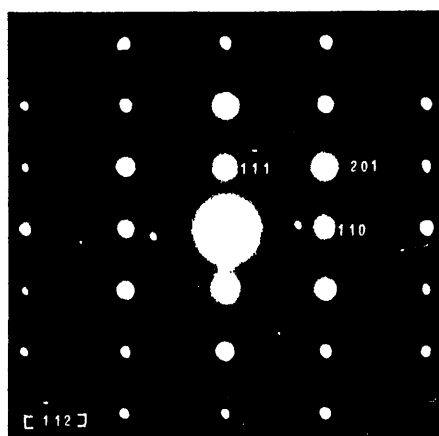


Fig. 50b.- Diagrama de difracción de electrones según el eje de zona $[112]$.

-270-



Fig. 51a.- Micrografía de la experiencia 35. Aumentos = 60×10^3 .

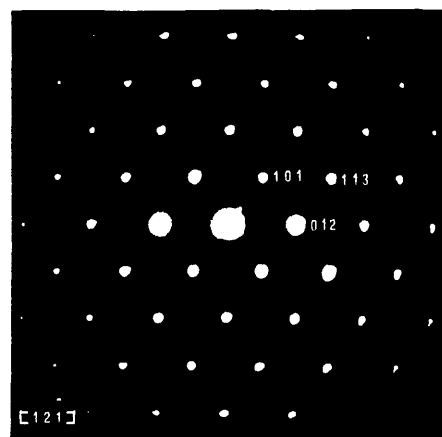


Fig. 51b.- Diagrama de difracción de electrones según el eje de zona $[12\bar{1}]$.

-271-

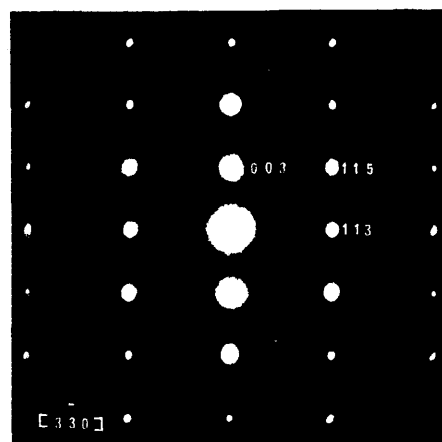


Fig. 52 a.- Diagrama de difracción según el eje $[3\bar{3}0]$ de la experiencia 36 (1.2% de Co^{2+}).



Fig. 52b.- Imagen correspondiente a la difracción anterior. Aumentos = 8×10^3 .

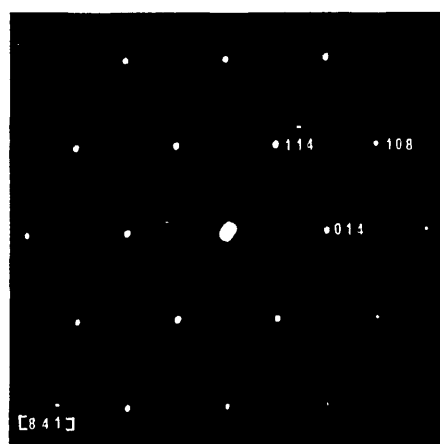


Fig. 53a.- Diagrama de difracción según el eje de zona $[84\bar{1}]$ de la experiencia 37.



Fig. 53b.- Imagen correspondiente a la difracción anterior.
Aumentos $=40 \times 10^3$.

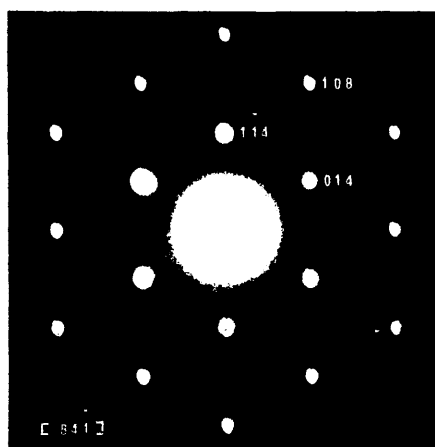


Fig. 54a.- Diagrama de difracción de electrones según el eje de zona $[84\bar{1}]$ de la natrojarosita correspondiente a la experiencia 38 (2.3% de Co^{2+}).



Fig. 54b.- Imagen correspondiente a la difracción anterior.
Aumentos = 10×10^3 .



Fig. 55a.- Micrografía de la natrojarosita correspondiente a la experiencia 40. Aumentos = 10×10^3 .

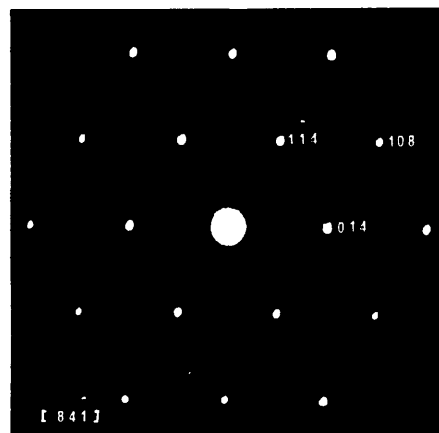


Fig. 55b.- Difracción de electrones según el eje de zona $[84\bar{1}]$.



Fig. 55c.- Otros cristales correspondientes a la experiencia 40.

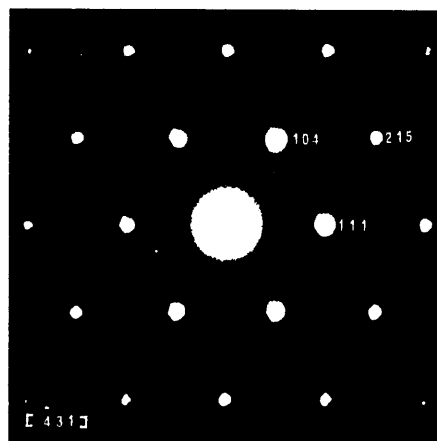


Fig. 56a.- Diagrama de difracción según el eje de zona $[431]$ correspondiente a la experiencia 41 (0.7% de Co^2).

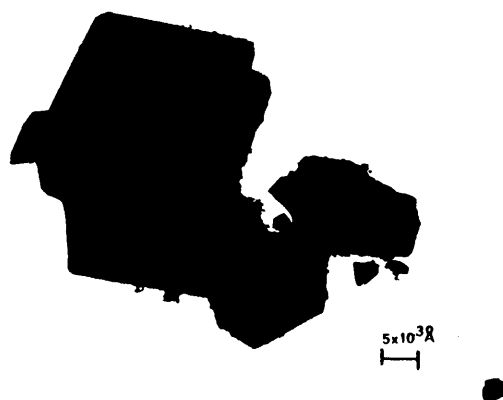


Fig. 56 b.- Morfología de la experiencia 41. Aumentos $\cdot = 8 \times 10^3$.

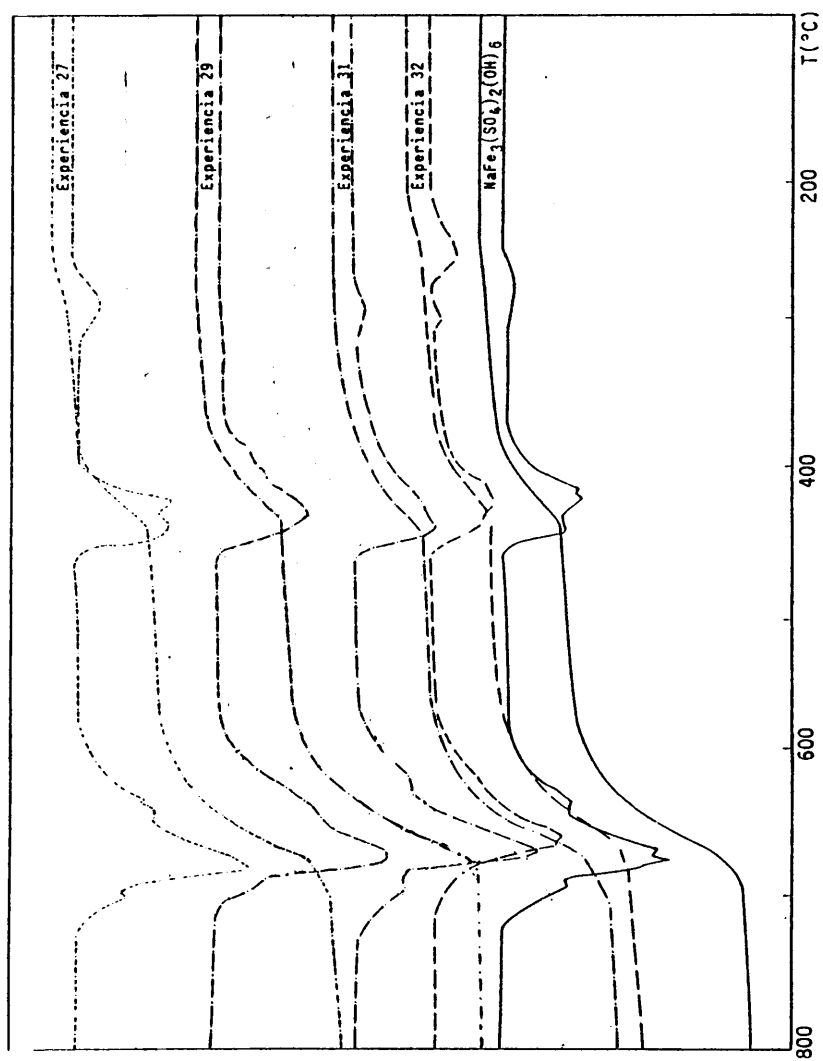


Fig. 57a.- Curvas de TG y DTG de natrojarositas del sistema $[\text{Fe}^{3+} - \text{Co}^{2+} - \text{SO}_4^{2-} - \text{Na}^+ - \text{H}_2\text{O}]$ con una relación $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 1/1$.

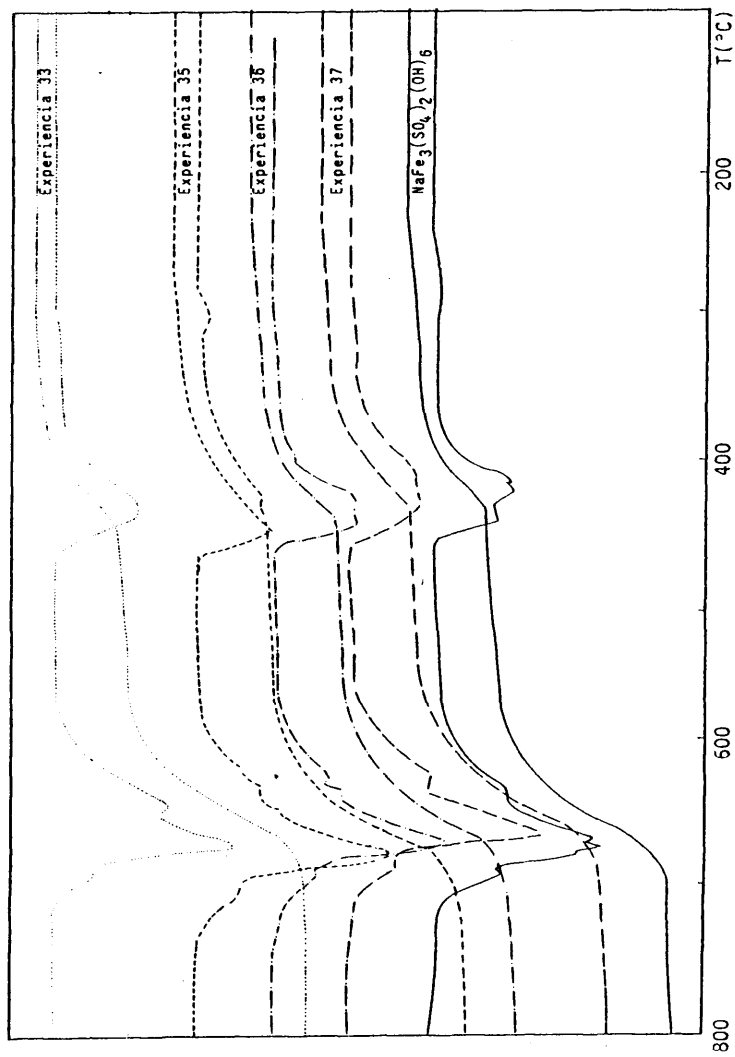


Fig. 57b.- Curvas de TG y DTG de natrojarositas del sistema $[Fe^{3+}-Co^{2+}-SO_4^{2-}-Na^+-H_2O]$ con una relación $Co^{2+}/Fe^{3+} = 1/1$. (Continuación).

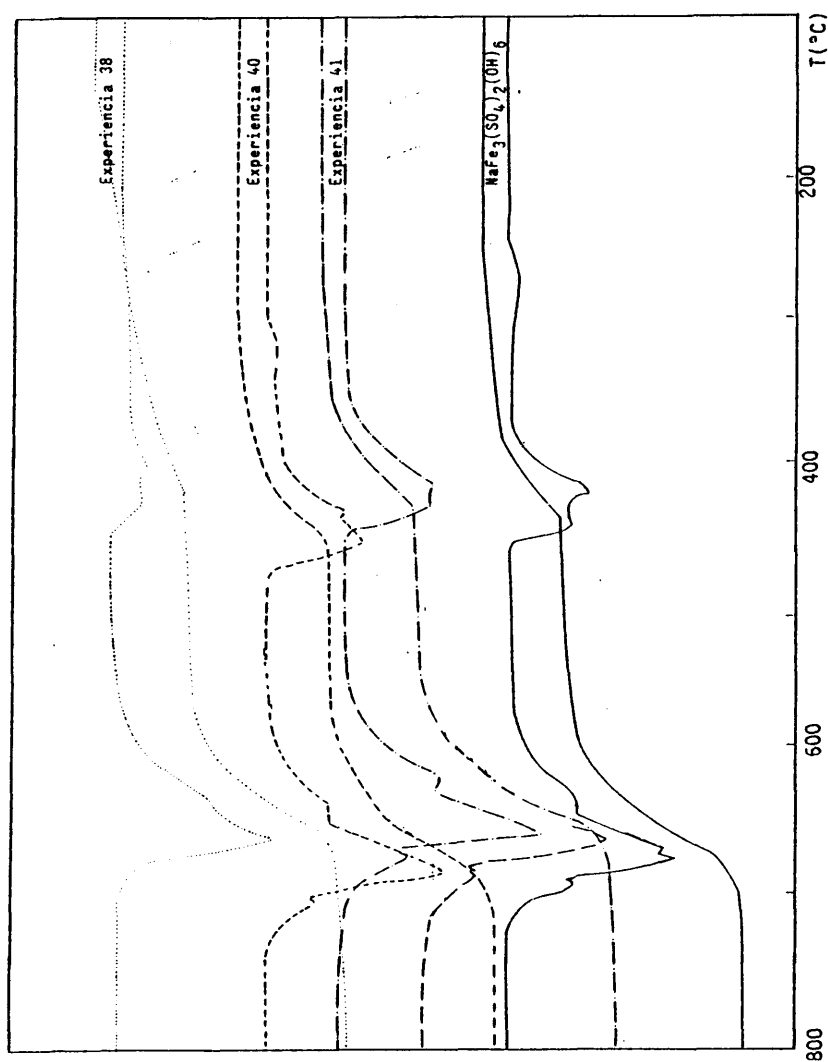


Fig. 58.- Curvas de TG y DTG de natrojarositas del sistema $[\text{Fe}^{3+}\text{-Co}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-Na}^+\text{-H}_2\text{O}]$ con una relación $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 3/2$.

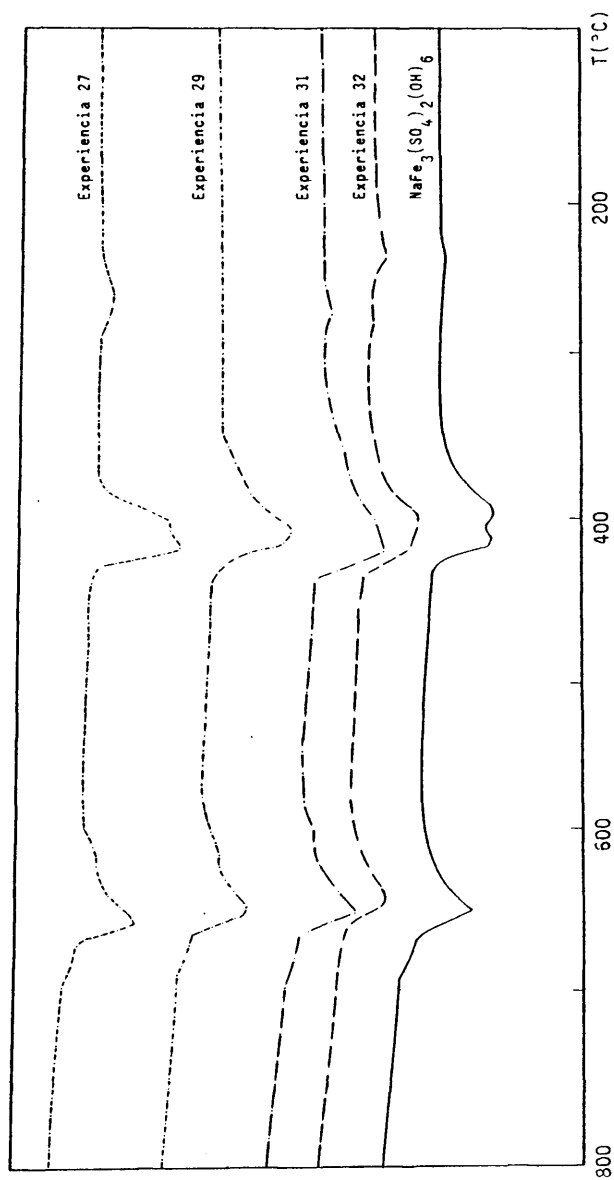


Fig. 59a.- Curvas de DTA correspondientes a natrojarositas del sistema $[\text{Fe}^{3+}\text{-Co}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-Na}^+\text{-H}_2\text{O}]$ con una relación $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 1/1.

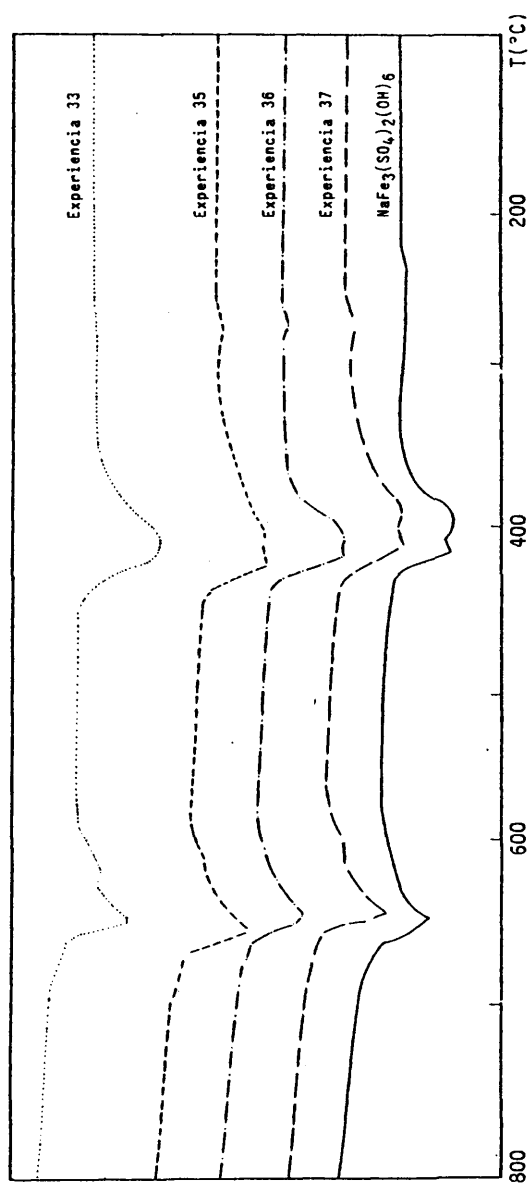


Fig. 59b.- Curvas de DTA correspondientes a natrojarositas del sistema $[\text{Fe}^{3+}-\text{Co}^{2+}\text{SO}_4^{2-}-\text{Na}^+-\text{H}_2\text{O}]$ con una relación $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 1/1. (Continuación).

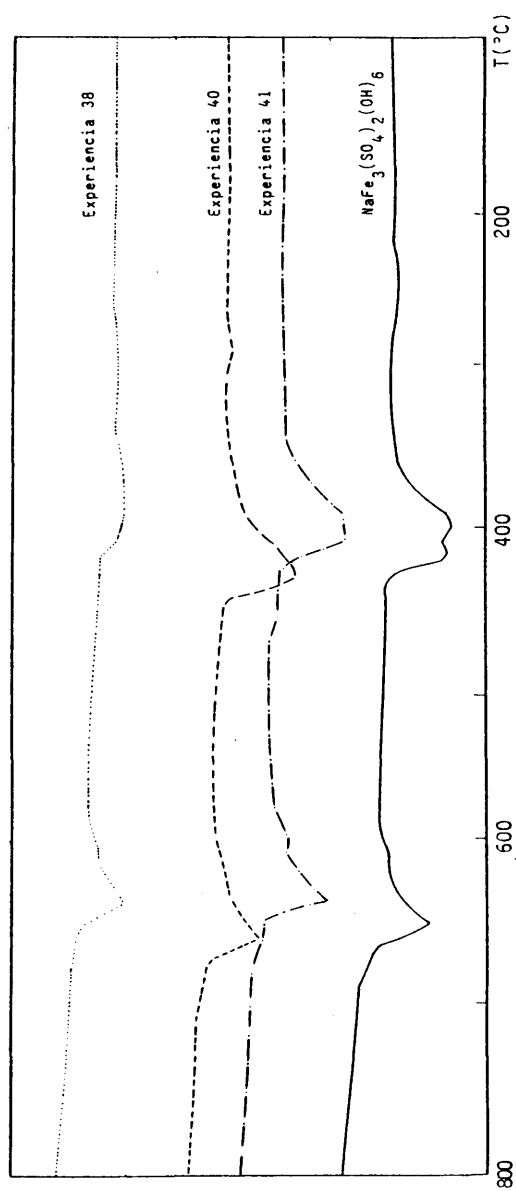


Fig. 60.- Curvas de DTA correspondientes a natrojarositas del sistema $[\text{Fe}^{3+}-\text{Co}^{2+}-\text{SO}_4^{2-}-\text{Na}^+-\text{H}_2\text{O}]$ con una relación $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 3/2$.

Tabla 72.- Esquemas de descomposición de natrojarositas del sistema $[\text{SO}_4^{2-}-\text{Fe}^{3+}-\text{Co}^{2+}-\text{Na}^+-\text{H}_2\text{O}]$ con una relación $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 1/1.

Experiencia	% Sustitución isonórfica	Rango de T (°C)	%Pérdida de peso		Pérdidas
			calc.	obs	
27 $\text{Fe}_{0.986}\text{Co}_{0.014}$	1.4	207-456	14.32	14.38	$4\text{H}_2\text{O}^\dagger$
		456-713	27.86	29.49	$3/2\text{SO}_3^\dagger$
29 $\text{Fe}_{0.987}\text{Co}_{0.013}$	1.3	269-466	12.02	12.02	$3.3\text{H}_2\text{O}^\dagger$
		466-755	27.86	29.88	$3/2\text{SO}_3^\dagger$
31 $\text{Fe}_{0.987}\text{Co}_{0.013}$	1.3	248-466	12.51	12.5	$3.4\text{H}_2\text{O}^\dagger$
		488-739	27.86	28.57	$3/2\text{SO}_3^\dagger$
32 $\text{Fe}_{0.987}\text{Co}_{0.013}$	1.3	200-461	11.70	11.70	$3.2\text{H}_2\text{O}^\dagger$
		494-776	27.86	26.51	$3/2\text{SO}_3^\dagger$
33 $\text{Fe}_{0.995}\text{Co}_{0.005}$	0.5	285-521	12.42	12.37	$3.4\text{H}_2\text{O}^\dagger$
		521-730	27.80	28.23	$3/2\text{SO}_3^\dagger$
35 $\text{Fe}_{0.994}\text{Co}_{0.006}$	0.6	258-475	12.60	12.60	$3.45\text{H}_2\text{O}^\dagger$
		521-743	27.87	28.49	$3/2\text{SO}_3^\dagger$
36 $\text{Fe}_{0.988}\text{Co}_{0.012}$	1.2	221-466	12.25	12.23	$3.35\text{H}_2\text{O}^\dagger$
		521-743	27.86	27.27	$3/2\text{SO}_3^\dagger$
37 $\text{Fe}_{0.995}\text{Co}_{0.005}$	0.5	258-512	12.58	12.60	$3.45\text{H}_2\text{O}^\dagger$
		522-747	27.80	28.48	$3/2\text{SO}_3^\dagger$

Tabla 73.- Esquemas de descomposición de natrojarositas del sistema $[SO_4^{2-}Fe^{3+}-Co^{2+}-Na^+-H_2O]$ con una relación $Co^{2+}/Fe^{3+} = 3/2$.

	Experiencia	% Sustitución isoórfica	Rango de T (°C)	% Pérdida de peso		Pérdidas
				calc.	obs.	
38	$Na(Fe_{0.977}Co_{0.023})_3(SO_4)_2(OH)_6 \cdot 0.7H_2O$	2.3	150-428 512-790	13.49 27.86	13.41 27.10	$3.7H_2O^{\dagger}$ $3/2SO_3^{\dagger}$
40	$Fe_{0.993}Co_{0.007}$	0.7	269-447	12.44	12.39	$3.4H_2O^{\dagger}$
41	$Fe_{0.995}Co_{0.005}$	0.5	494-750 280-435 435-750	27.87 12.12 27.87	26.82 12.04 29.76	$3/2SO_3^{\dagger}$ $3.3H_2O^{\dagger}$ $3/2SO_3^{\dagger}$

Tabla 74.- Temperaturas de los máximos de DTA y DTG de natrojarositas con $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 1/1.

Experiencia	% Sustitución isomórfica	T(°C) DTA	T(°C) DTG
$\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 0.4\text{H}_2\text{O}$	-	243, 395, 416	274, 424, 447
		602, 645, 671	632* 675, 692*
27 $\text{Fe}_{0.986}\text{Co}_{0.014}$	1.4	258, 395, 402	279, 419, 433
		604, 645, 675	630* 675, 700*
29 $\text{Fe}_{0.987}\text{Co}_{0.013}$	1.3	409	438
		645	671
31 $\text{Fe}_{0.987}\text{Co}_{0.013}$	1.3	274, 447	300, 447
		645, 671	671, 693*
32 $\text{Fe}_{0.987}\text{Co}_{0.013}$	1.3	232, 274, 399	254, 296, 424
		632	662
33 $\text{Fe}_{0.995}\text{Co}_{0.005}$	0.5	409	438
		606, 641, 666	641* 671, 688*
35 $\text{Fe}_{0.994}\text{Co}_{0.004}$	0.4	275, 394, 419	300, 419, 447
		602, 645, 675	628* 675, 697*
36 $\text{Fe}_{0.988}\text{Co}_{0.012}$	1.2	275, 409	300, 438
		649, 671	671, 692*
37 $\text{Fe}_{0.995}\text{Co}_{0.005}$	0.5	279, 419	305, 438
		602, 645, 671	628* 671, 692*

Tabla 75.- Temperaturas de los máximos de DTA y DTG de natrojarositas con $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 3/2.

Experiencia	% Sustitución isomórfica	T(°C) DTA	T(°C) DTG
$\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	-	243, 395, 416 602, 645, 671	274, 424, 447 632‡ 675, 692*
38 $\text{Fe}_{0.977}\text{Co}_{0.023}$	2.3	375 597, 628	400, 425 628‡ 654
40 $\text{Fe}_{0.993}\text{Co}_{0.007}$	0.7	275, 409 597, 637, 671	414, 435 614‡ 671, 688*
41 $\text{Fe}_{0.995}\text{Co}_{0.005}$	0.5	395, 409 597, 632, 678	433, 456 619‡ 658, 678*

3.8. *Propiedades magnéticas de natrojarositas con metales divalentes*

3.8.1. *Introducción.*

TAKANO et al., 1968, citan por primera vez datos sobre las propiedades magnéticas de compuestos tipo jarosita (NH_4^+ , Na^+ o K^+), basándose en un estudio de Mössbauer en el que obtienen como dato el paramagnetismo de estas sustancias. Miden las susceptibilidades magnéticas entre 1.2 °K y 400 °K, observando máximos alrededor de 55 °K, 53 °K y 60 °K para $\text{R} = \text{NH}_4$, Na y K respectivamente.

El momento magnético efectivo y la temperatura de Curie son respectivamente de $6.0 \pm 0.2 \mu_B$ y de -600 ± 100 °K para todos los compuestos. La susceptibilidad a 4 °K tiene un valor alrededor de 2.5×10^{-2} CGS emu/mol para las tres muestras, y es independiente del campo magnético aplicado por encima de 12.000 Oe. Estos compuestos presentan ordenamiento antiferromagnético. Para este autor la magnetización dentro de la capa no es ferromagnética y cada capa se compensa antiferromagnéticamente.

TAKANO et al., 1971, basándose en resultados experimentales muestran que la jarosita es antiferromagnética por debajo de 60 °K, formando los iones hierro en cada plano c, acoplamientos antiferromagnéticos. La estructura de los hierros en cada uno de estos planos es tipo "kagome" (Figura 61), la

disposición colinear antiferromagnética de spines no es estable en este tipo de celdilla, por lo que estos autores sugieren un modo de configuración no colinear, tipo triangular. La susceptibilidad magnética la miden entre 400 y 1.8 °K, existiendo un máximo de dicha susceptibilidad alrededor de 60 °K, que podría deberse a la transición desde paramagnético a antiferromagnético; a temperaturas más altas que la correspondiente a esta anomalía, la susceptibilidad responde a la ley de Curie-Weiss. El momento magnético efectivo es de $6.0 \pm 0.2 \mu_B$, el cual se corresponde con iones hierro (III) en estado de alto spin; la temperatura de Weiss es de -600 ± 100 °K. Medidas de la susceptibilidad realizadas a 4.2 °K, 77 °K y 300 °K muestran que la susceptibilidad es independiente del campo aplicado por encima de 12 KOe.

En jarosita, $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ todos los hierros son cristalográficamente equivalentes y están rodeados de dos oxígenos y cuatro grupos OH^- . Los octaedros vecinos se unen compartiendo grupos OH^- (Figura 5). Todos los iones hierro tienen un fuerte acoplamiento magnético con los cuatro hierros más próximos a través de los oxígenos. El acoplamiento magnético con el segundo ión hierro vecino dentro del mismo plano, parece ser mucho más débil que el acoplamiento con los cuatro iones férricos más cercanos.

Las capas con estructura "kagome" se encuentran separadas unas de otras por una distancia de 5.7 \AA ,

existiendo en este espacio de separación iones no magnéticos: K, O, S. De todas estas consideraciones cristalográficas, estos autores prevén que el acoplamiento magnético de estos compuestos sea bidimensional.

Para estos autores basándose en la alta y negativa temperatura de Weiss y en los datos cristalográficos sobre la estructura de la jarosita, concluyen en que el acoplamiento entre iones hierro y sus vecinos más próximos, a través de oxígenos, es de tipo antiferromagnético y no colineal, ya que las configuraciones lineales de spines no son estables con este tipo de celdilla.

POWERS et al., 1975, estudian, mediante espectroscopia infrarroja y propiedades magnéticas, hidroxisulfatos e hidroxicromatos de hierro, por una parte la sal básica de hierro (III) FeOHSO_4 y dos miembros del grupo de la jarosita, la jarosita propiamente dicha y la hidroniojarosita, en cuanto a los cromatos son compuestos isomorfos con la misma estructura que los anteriores, pero en lugar de tener como anión sulfato, tienen cromato. Los datos que obtienen para estos dos compuestos son los recogidos en la tabla que figura a continuación:

	$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$		$\text{H}_3\text{OFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	
corrección diamagnética	$-195 \cdot 10^{-6}$ cgs		$-195 \cdot 10^{-6}$ cgs	
Temperatura ($^{\circ}\text{K}$)	$10^3 \chi_M$	$\mu_{\text{eff}}/\text{Fe}$	$10^3 \chi_M$	$\mu_{\text{eff}}/\text{Fe}$
298	15.8	3.54	15.1	3.46
250	16.1	3.28	15.7	3.23
200	16.8	2.99	16.3	2.95
150	17.7	2.66	16.9	2.60
100	18.6	2.22	17.8	2.18
50	19.8	1.62	19.7	1.62
15	18.1	0.85	18.0	0.85
θ Weiss	-770 ± 100 $^{\circ}\text{K}$		-840 ± 100 $^{\circ}\text{K}$	
$\theta_{\text{W}} \text{Neel}$	45 ± 10 $^{\circ}\text{K}$		50 ± 10 $^{\circ}\text{K}$	
μ 298	6.69		6.78	

Ambas muestras tienen valores del momento magnético, por ión gramo de hierro a temperatura ambiente, considerablemente más bajos que el valor de spin only para el ión Fe(III) aislado, que es de $5.92 \mu_B$, siendo indicativos de la existencia de fuertes interacciones en la estructura. Así mismo, la susceptibilidad magnética presenta una baja dependencia en relación a la temperatura, en el rango comprendido entre 300 y 76 $^{\circ}\text{K}$; el momento magnético efectivo en este mismo rango de temperaturas presenta un descenso considerable.

Estos compuestos siguen la ley de Curie-Weiss ($\chi = C/(T - \theta_{\text{W}})$) desde 300 a 80 $^{\circ}\text{K}$, con una temperatura de Weiss próxima a -800 $^{\circ}\text{K}$, esta temperatura indica fuertes interacciones antiferromagnéticas entre los iones metálicos, al incorporar esta temperatura en el cálculo del momento magnético efectivo se obtienen

valores situados alrededor de $6.8 \mu_B$. Este dato sugiere que los iones hierro están en el estado $S = 5/2$, con cinco electrones desapareados.

Estos compuestos se comportan como antiferromagnéticos en la región de 300 a 80 °K por encima del punto de Néel. La magnetización varía linealmente con el campo magnético aplicado hasta 11.000 Oe, pasando a cero con valores de campo aplicado cero.

Ambos compuestos presentan un máximo en la susceptibilidad (Figura 62) a 45 y 50 °K respectivamente.

Los resultados que obtienen, les lleva a pensar que las interacciones magnéticas solamente se producen entre los iones metálicos más cercanos dentro de la misma capa. La reducción del momento magnético efectivo, desde los valores esperados para iones férricos aislados ($5.92 \mu_B$) es un buen índice del fuerte acoplamiento antiferromagnético entre los iones metálicos. En la estructura de la alunita-jarosita, un ión metálico puede interaccionar con tres o cuatro vecinos próximos.

El comportamiento del momento magnético frente a la temperatura para estos autores se recoge en la figura 63.

LOPEZ-ANDRES et al., 1984, miden la susceptibilidad magnética de natrojarosita ($\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) entre temperatura ambiente (298 °K) y 457 °K, obte-

niendo unos valores de la constante de Weiss de $-670\text{ }^{\circ}\text{K}$ y un valor del momento magnético efectivo a temperatura ambiente de $6.3\text{ }\mu_B$.

3.8.2. Resultados y Discusión.

En este trabajo se han medido la susceptibilidad magnética de natrojarosita (capítulo 3.1.3.) y de natrojarositas dobles de hierro y los metales divalentes: Co, Ni, Cu y Zn.

De estos cuatro cationes, solo el zinc es un catión diamagnético, y el resto paramagnéticos; además, hierro, cobalto y níquel son ferromagnéticos.

Por ser el zinc el único catión diamagnético, el estudio de las propiedades magnéticas se comenzó por las fases que presentaban zinc, ya que los cambios que pudieran producirse en estas propiedades serían debidos solamente a la proporción de hierro (III) existente, ya que en la disposición triangular de los spines de hierro en la celdilla "kagome", en algún punto de la celdilla, uno de estos tres átomos de hierro estaría sustituido por uno de zinc, con lo que el acoplamiento antiferromagnético quedaría afectado en algún sentido.

En la tabla 76 se recogen los datos de la susceptibilidad magnética medida, así como del momento magnético efectivo y de la constante de Weiss de la fase correspondiente a natrojarosita doble de

hierro y zinc, con mayor porcentaje de zinc. Estos datos se comparan con los correspondientes a natrojarosita pura.

Los datos de la susceptibilidad magnética medida del resto de las fases de natrojarositas de hierro y zinc, son concordantes con los aportados, pero debido al hecho de presentar porcentajes analíticos bastante bajos de zinc y, como se ha dicho anteriormente, no expresarlos como fórmulas, no se han recogido en la tabla 76.

A la vista de los resultados expresados en la tabla 76 se observa, que, en este caso, al disminuir la proporción de hierro de estas fases, disminuye la susceptibilidad gramo desde el compuesto puro hasta el que presente mayor sustitución isomórfica. La susceptibilidad gramo se obtiene a partir de las medidas realizadas, por lo que queda englobado en dicha medida todas las interacciones que tengan lugar dentro de la molécula.

El momento magnético se encuentra dentro del rango normal, correspondiente a compuestos antiferromagnéticos por encima de su punto de Néel, es decir, en fase paramagnética; dicho momento, para las medidas realizadas a temperatura ambiente, oscila entre $6.70 \mu_B$ para natrojarosita pura y $6.23 \mu_B$ para el compuesto con un 3.2% de Zn, ocupando las posiciones octaédricas del hierro. La temperatura de Weiss, como en los compuestos antiferromagnéticos,

es alta y negativa, oscilando entre -786°K y -651°K , respectivamente.

De estos datos se deduce que el hierro, al ser sustituido por un catión diamagnético, como el caso del zinc, que no aporta paramagnetismo, disminuye la susceptibilidad gramo medida, así como el momento magnético efectivo y la temperatura de Weiss. Este caso nos sirve como patrón para intentar clarificar los resultados del resto de natrojarositas dobles de Co, Ni y Cu, donde ambos cationes: hierro y divalentes, contribuyen al paramagnetismo, produciéndose interacciones entre ellos dentro de la misma capa de la estructura.

Al no existir una correlación entre las sustituciones isomórficas entre los distintos cationes divalentes empleados, no se puede realizar una comparación con los datos obtenidos para natrojarosita doble de hierro y zinc, por lo que para el cálculo de susceptibilidad molar, momento magnético efectivo y constante de Weiss, hemos considerado que los metales divalentes: Co, Ni y Cu, no aportarán paramagnetismo a la estructura.

En la tabla 77 se recogen: la susceptibilidad-gramo, susceptibilidad molar y molar corregida, momentos magnéticos efectivos: μ_{eff} y μ'_{eff} para temperaturas que oscilan entre ambiente y 77°K , de las natrojarositas dobles de Co, Ni y Cu.

En todos los casos, al igual que para el zinc, se observa que al disminuir la proporción de hierro disminuye la susceptibilidad gramo, que sería la medida donde quedarían englobadas todas las interacciones magnéticas que se producen en estos compuestos, por una parte las propias del hierro, las del hierro con los metales divalentes sustituidos y la de los propios metales divalentes. Esta última interacción sería despreciable por la separación existente entre ellos.

También existe una disminución apreciable del momento magnético efectivo y de la constante de Weiss.

El momento magnético efectivo a temperatura ambiente, oscila entre 6.70 y 5.93 μ_B para el cobalto; entre 6.70 y 6.34 μ_B para el níquel y entre 6.70 y 6.07 μ_B para el cobre. En los tres casos el valor de 6.70 μ_B corresponde al valor del momento magnético efectivo en natrojarosita pura y el segundo dato a natrojarosita con sustitución isomórfica, que en el caso del cobalto es del 2.3%, en el níquel del 1.6% y en el del cobre del 5%.

La constante de Weiss oscila entre -786 °K y -570 °K para el cobalto, entre -786 °K y -646 °K para el níquel y entre -786 °K y -596 °K para el cobre; estos datos corresponden a los compuestos ya citados.

El momento magnético efectivo spin-only para

el hierro (III), que es un catión con configuración d^5 en estado del alto spin, es de $5.92 \mu_B$, en los casos que nos ocupan todos presentan momentos superiores a este valor, lo que indica que existen débiles interacciones ferromagnéticas entre los distintos átomos de hierro y entre el hierro y los cationes divalentes correspondientes.

Como pauta general, los momentos magnéticos más altos los presentan las fases con cationes divalentes paramagnéticos: Co, Ni y Cu, esto es lógico, ya que además de existir interacciones ferro y antiferromagnéticas entre los átomos de hierro, existen entre el hierro y los metales divalentes.

De acuerdo con la figura 63 queda patente la dependencia de valor del momento magnético efectivo μ_{eff} respecto al acoplamiento antiferromagnético entre hierros vecinos compartiendo un grupo OH^- u oxígeno. En efecto, la curva a corresponde al caso de iones férricos magnéticamente aislados. La curva b corresponde a dímeros férricos, que se acoplan antiferromagnéticamente a través del grupo OH^- . La curva c corresponde a la variación de μ_{eff} medido en el $Fe(OH)SO_4$. La estructura cristalina de este sólido ha sido resuelta por JOHANSSON, 1962. Cristaliza en el sistema rómbico, grupo espacial de simetría P_{nma} , con unas dimensiones de la celdilla unidad de $a_0 = 7.33 \text{ \AA}$, $b_0 = 6.41 \text{ \AA}$ y $c_0 = 7.14 \text{ \AA}$. Los cationes Fe^{3+} están octaédricamente coordinados a

cuatro átomos de oxígeno y a dos grupos OH^- , mientras que los cuatro oxígenos forman parte de la coordinación tetraédrica del azufre, los grupos OH^- son compartidos por octaédros de coordinación adyacentes. Esta última característica es, por tanto, análoga a la que presenta la coordinación del hierro (III) en la estructura de la jarosita (capítulo 1.3.) por este motivo, no es extraño que la variación del momento magnético efectivo, medida en natrojarositas, sea comparable a la observada en el $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$ (Figura 63). Los datos de μ_{eff} obtenidos en la jarosita, son en todo caso coherentes con los datos obtenidos por POWERS et al., 1976, en la jarosita de potasio, $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$.

Con esto quedaría confirmado el acoplamiento antiferromagnético de los iones Fe^{3+} de las jarositas obtenidas en el presente trabajo.

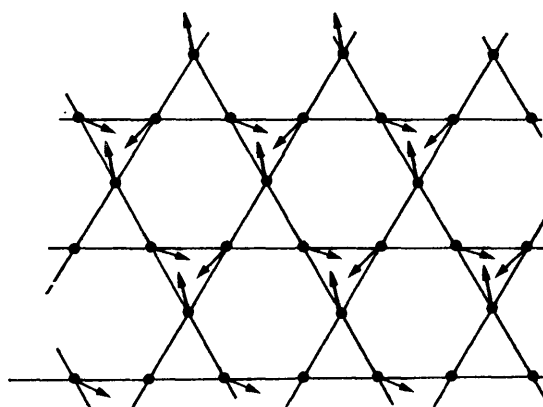


Fig. 61.- Disposición de los spin en la celdilla "kagome" de $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$.

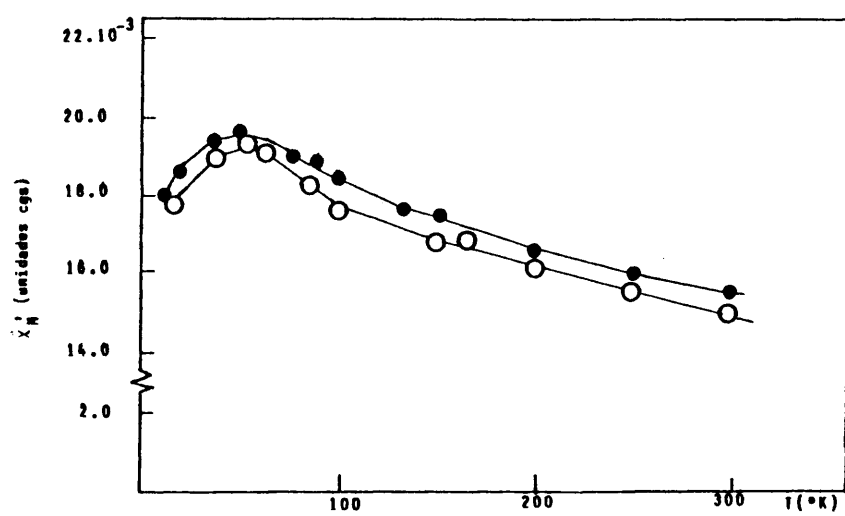


Fig. 62.- Susceptibilidad molar frente a la temperatura en jarosita (●) e hidroniojarosita (○). (Según POWERS et al., 1975).

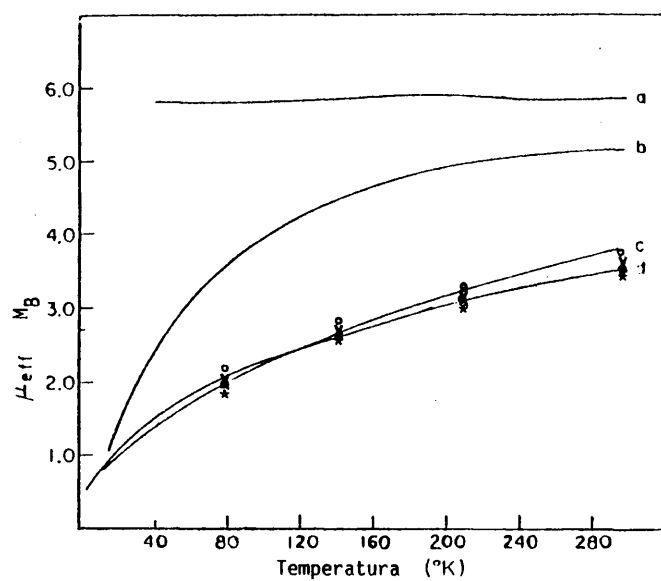


Fig. 63.- Variación de μ_{eff} frente a la temperatura en compuestos tales como: a) iones férricos magnéticamente aislados; b) dímeros férricos; c) $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$ y d) $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$. (Según POWERS et al., 1975). Representación de μ_{eff} de natrojarositas con metales divalentes: \bullet Zn, $*$ Co, \circ Ni y \times Cu.

Tabla 77.- Datos magnéticos de los compuestos $\text{Na}(\text{Fe}_x\text{M}_y^{\text{II}})(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})^+ 3y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x+y = 1$).

COMPOSICION											
M ^{II}	x	y	n	T(K)	$x_g \cdot 10^{-6}$	$\bar{z}_M \cdot 10^{-6}$	$\chi_M \cdot 10^{-6}$	μ_{eff}^b	μ_{eff}^{b*}	μ_{eff}^{b**}	θ°
-	1.00	-	-	300	31.3	5055.6	5117.9	3.52	6.70	6.70	-786
				206	34.3	5540.1	5602.5	3.05	6.70		
Co	0.977	0.023	0.63	295	29.8	4919.7	4984.2	3.44	5.93		
				206	33.3	5497.5	5562.0	3.04	5.93		-579
				151	35.2	5811.2	5875.7	2.68	5.88		
				77	40.1	6620.1	6684.6	2.04	5.95		
Ni	0.984	0.016	1.05	292	30.7	5246.6	5314.9	3.54	6.34		
				206	33.6	5742.2	5810.5	3.11	6.32		-646
				151	35.7	6101.1	6169.4	2.74	6.30		
				77	40.1	6853.1	6921.3	2.07	6.35		
Cu	0.950	0.050	0.75	297	28.7	5054.1	5123.9	3.50	6.07		-596
				206	32.0	5635.2	5705.0	3.08	6.07		

a = unidades magnéticas en c.g.s.; b = MB; c = °K

* calculado a partir de la ecuación $\mu_{\text{eff}} = 2.84 (x_M' T)^{\frac{1}{2}}$

** calculado a partir de la ecuación $\mu_{\text{eff}} = 2.84 (x_M'(T-\theta))^{\frac{1}{2}}$

3.9. Estudio mediante espectroscopía IR.

3.9.1. Análisis del grupo factor de jarositas. D_{3d} .

De acuerdo con el grupo factor D_{3d} y aplicando la técnica descrita por DE ANGELIS et al., 1972, los 78 átomos en la celda hexagonal no primitiva de jarositas, predicen la existencia de 37 modos ópticos ($k = 0$) (Tabla 78).

La Tabla 78 resume la representación irreducible, actividad espectroscópica y otros datos teóricos calculados para las vibraciones cercanas al centro de la zona de Brillouin ($k = 0$) de la jarosita.

La representación correspondiente al número total, N de modos vibracionales ($k = 0$) de la jarosita es:

$$\Gamma_N = 6A_{1g} + 2A_{2g} + 8E_g + 3A_{1u} + 9A_{2u} + 12E_u$$

siendo los modos acústicos:

$$\Gamma_T = A_{2u} + 2E_u$$

estos deben ser restados a la combinación ya descrita, obteniéndose los 37 modos ópticos:

$$\Gamma_O = 6A_{1g} + 2A_{2g} + 8E_g + 3A_{1u} + 8A_{2u} + 10E_u$$

Los fonons con simetría A_{1g} y E_g son activos en Raman pero inactivos en IR y los correspondientes a A_{2u} y E_u son activos en IR e inactivos en Raman..

Los modos A_{2g} y A_{1u} son inactivos, tanto en Raman como en IR.

Cabe tener en cuenta, sin embargo, que la jarosita puede pertenecer al grupo espacial $R\bar{3}m$ C_{3v}^5 (Capítulo 1.2.). Por este motivo el análisis del grupo factor también ha sido aplicado al caso hipotético de una jarosita cuyo grupo factor fuese el C_{3v}^5 (Tabla 79).

La diferencia más notable entre los dos análisis efectuados reside en el número de modos activos en IR. Mientras que, en el caso de una jarosita D_{3d}^5 ($R\bar{3}m$) se predice solamente la existencia de 18 modos activos en IR, en el caso de una jarosita C_{3v}^5 ($R\bar{3}m$) este número aumenta a 34.

Obviamente, esta diferencia debe manifestarse en el sentido de que en el espectro IR de una jarosita $R\bar{3}m$, C_{3v}^5 debe observarse un mayor número de bandas que en el caso de una jarosita $R\bar{3}m$, D_{3d}^5 . Con el fin de verificar este aserto se comparan, en la tabla 80, una serie de espectros de IR de jarositas obtenidas por distintos autores, incluyendo el espectro de la natrojarosita obtenida en el presente trabajo (Capítulo 3.1.1.). De esta comparación cabe deducir que en el caso de la jarosita de Na^+ y K^+ el número total de bandas de IR observadas coincide con una diferencia de ± 1 modo con el número predicho por el análisis del grupo factor D_{3d}^5 .

Pero esto no es óbice, para que tal como han

puesto recientemente de manifiesto SERNA et al., 1986, los espectros de IR de jarositas de amonio serían más acordes con el análisis del grupo factor C_{3v} . En consecuencia y, de acuerdo con los datos de la tabla 80, la asignación de modos vibracionales correspondientes a las jarositas de Na^+ sintetizadas en el presente trabajo se registrará por la hipótesis de partida de que pertenecen todas ellas al grupo espacial D_{3d}^5 ($R\bar{3}m$).

3.9.2. Asignación de modos vibracionales internos al grupo SO_4^{2-} y OH^- en los espectros de IR de la natrojarosita.

La especificación de los modos A_{2u} y E_u de la celda unidad de las jarositas, se puede abordar atendiendo, en primer lugar, a la caracterización de los modos vibracionales A_{2u} y E_u que corresponden a los modos internos de las unidades estructurales de la jarosita: grupo SO_4^{2-} y grupo OH^- .

Modos internos del ión SO_4^{2-} en la jarosita.

Como se muestra en el diagrama de correlación, Tabla 81, en un cristal de jarosita la vibración $\nu_1(A_1)$ del ión SO_4^{2-} libre (T_d) solamente persiste en la especie de simetría $A_{2u}(D_{3d})$; la vibración de deformación doblemente degenerada $\nu_2(E)$ del ión SO_4^{2-} libre se correlaciona únicamente con la simetría E_u del grupo factor de la jarosita y las vibraciones triplemente degeneradas $\nu_3(T_2)$ y $\nu_4(T_2)$ del ión SO_4^{2-} libre se reparten entre los dos componentes A_{2u} y E_u (D_{3d}), el

último siendo doblemente degenerado, mientras que el primero es monodegenerado.

Los resultados que se exponen en la Tabla 81 se apoyan en el análisis del grupo de vibraciones correspondientes al ión libre SO_4^{2-} (T_d), Tabla 82. En esta tabla se incluyen los valores en número de onda (cm^{-1}) que corresponden a cada uno de los modos internos del grupo SO_4^{2-} libre.

Puesto que E_u es una especie doblemente degenerada, la vibración ν_2 del ión SO_4^{2-} cuando este ión primitivamente libre forma parte de la estructura de la jarosita D_{3d} no puede ser desdoblada. Nosotros asignamos la banda observada a 475 cm^{-1} al modo ν_2 , de acuerdo con la frecuencia de este modo indicada en la Tabla 82.

Los espectros de IR han sido obtenidos utilizando muestras en polvo, de ahí que no haya suficiente base experimental para dilucidar si el modo ν_2 pertenece a la especie E_u o pertenece a la especie A_{2u} . En efecto, para clarificar con todo rigor este punto sería necesario obtener espectros IR orientados en un cristal único de jarosita (del tamaño $1 \times 1 \times 1 \text{ cm}^3$) lamentablemente no disponible por el momento.

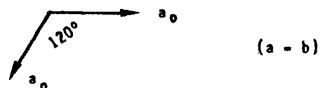
Con todo, la asignación de los restantes modos derivados de los del ión SO_4^{2-} libre y particularmente de los que pertenecen al grupo OH^- (ver más adelante) permite asignar fiablemente una simetría E_u a la banda

de 475 cm^{-1} , (Tabla 83). Esto hace que, asignemos lógicamente una simetría A_{2u} a la banda observada a 1025 cm^{-1} , tabla 83.

Los dos modos normales ν_3 y ν_4 del ión SO_4^{2-} libre aparece en ambas especies simétricas A_{2u} y E_u de la jarosita (Tabla 83).

Ante el desdoblamiento del modo ν_4 del ión libre SO_4^{2-} que predice el análisis de correlación (Tabla 81) y el valor de la frecuencia de ν_4 (Tabla 82) permite asignar una simetría E_u a la banda de 628 cm^{-1} que se observa en todos los espectros de IR de natrojarositas obtenidos. El hombro observado a 650 cm^{-1} corresponde entonces a la componente A_{2u} del modo primitivo ν_4 . La mayor intensidad de la banda de simetría $E_u(\nu_4)$ respecto a la de simetría $A_{2u}(\nu_4)$ obedecería a un artefacto experimental, dado que los espectros se han obtenido por la técnica de polvo (pastillas de KBr prensadas) y, por consiguiente, es inevitable la orientación preferente de los granos de jarosita, de hábito (001), resultado de una no menos preferente exfoliación (Capítulo 3.1.1.).

Estas consideraciones son testimonio de la coherencia que se produce entre la orientación de los modos E_u con la orientación cristalográfica:



de la celda elemental de la jarosita. Por exclusión, se deduce que la orientación vibracional (z) de los

modos A_{2u} coinciden con la dirección [001] de la celda unidad de este compuesto.

Modos OH^-

De acuerdo con POWERS et al., 1975, solamente dos bandas en el espectro de IR de la jarosita, a 3385 cm^{-1} y 1003 cm^{-1} , son sensibles a la deuteración del cristal. Como se observa en la tabla 80, las frecuencias de estas bandas se desplazan a 2510 cm^{-1} y, 761 cm^{-1} por dicho proceso de deuteración. Por tanto cabe asignar una simetría A_{2u} a la banda observada a 3359 cm^{-1} , modo de tensión del grupo OH^- , mientras que la correspondiente a la deformación del grupo OH^- aparece solapada por la $A_{2u}(\nu_1)$ de ión sulfato, tabla 83. Nótese, a este respecto, que la banda a 1025 cm^{-1} presenta un ensanchamiento (incluso un ligero hombro) en la zona de frecuencias más bajas (Figura 64).

La simetría del modo A_{2u} correspondiente a la tensión del grupo OH^- es, en todo caso, coherente con la orientación cristalográfica del eje del grupo OH^- en la jarosita, figura 5, o sea, con la orientación [001] del puente de hidrógeno que se establece entre dos capas octaédrico-tetraédrico de la estructura, figura 5.

Tal como se ilustra en la figura 5, el puente hidrógeno entre dos capas es más fuerte en el caso de jarosita que en el de alunitas. Por este motivo cabe esperar que tanto la posición como la forma del modo

tensional del grupo OH^- de la jarosita manifiesta una variación respecto al modo tensional de este modo en la estructura de la alunita. En efecto, comparando los modos vibracionales de tensión OH^- en jarositas y alunitas, figura 65, se aprecia que en la jarosita existe un notable ensanchamiento asimétrico de dicha banda. Este ensanchamiento (Figura 65) cabe, pues, atribuirlo al efecto diferencial entre los grupos OH^- que intervienen en los puentes de hidrógeno intercapa y los grupos OH^- que intervienen en la coordinación de los cationes A^+ de la estructura de la jarosita.

3.9.3. Presencia de H_2O y H_3O^+ en la estructura de la jarosita.

Aunque la orientación de las moléculas de H_2O en la estructura de la jarosita es todavía cristalográficamente incierta (KYBISZ, 1972; MENCHETTI et al., 1976), no por eso deja de ser frecuente que los análisis químicos de jarositas establezcan, de hecho, su presencia (ver capítulo 3.4.2.). De ahí que sea del todo conveniente llevar a cabo una caracterización pormenorizada de los modos vibracionales característicos de la molécula de H_2O en todas las jarositas objeto del presente trabajo.

Por el hecho de que las moléculas de H_2O no constituyen ninguna subunidad estructural del edificio cristalino de la jarosita (ni tampoco de la alunita), el análisis de los modos vibracionales de esta molécula

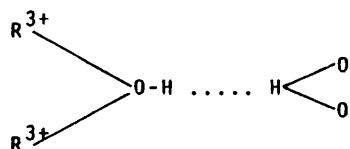
en la jarosita no se puede regir por las del grupo factor D_{3d} . Esto nos obliga a considerar otro tipo de aproximación. Recientemente, FALK, 1984, ha publicado unos diagramas en los que se correlacionan las frecuencias ν_2 y (ν_1, ν_3) de la molécula de H_2O presente en diversos medios líquidos y sólidos, figura 66.

Es pues, procedente, que en primer lugar se identifiquen los modos internos $A_1(\nu_1)$, $A_1(\nu_2)$ y $B_1(\nu_3)$ del H_2O (ver tabla 84) en el espectro IR de la natrojarosita, $NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$, figura 64. La banda observada a 3583 cm^{-1} se ha asignado a la simetría $B_1(\nu_3)$. De acuerdo con los datos aportados FALK, 1984; TAKAHASHI et al. (1983), cabe inferir que el modo asimétrico $B_1(\nu_3)$ suele poseer una frecuencia cuyo valor resulta ser unos 100 cm^{-1} superior a los del modo simétrico $A_1(\nu_1)$. La banda correspondiente a este último modo estará entonces solapada por la intensa cola que en la zona de mayor frecuencia presenta la banda tensional del grupo OH^- , figura 64. Pero cabe también la posibilidad de que ambos modos coincidan prácticamente en la misma frecuencia vibracional cuando las medidas espectroscópicas se efectúan a temperatura ambiente (WILKINS et al., 1974). Nótese, a este respecto, la ligera asimetría de la banda a 3585 cm^{-1} , figura 64. Por todo ello, en la tabla 83 se expresa la duda $A_1(\nu_1)?$. La banda observada a 1641 cm^{-1} se ha asignado a la simetría $A_1(\nu_2)$, de acuerdo con el orden de magnitud frecuencial que

suele poseer este modo (tabla 84).

Una vez identificados los modos $B_1(\nu_3)$ y $A_1(\nu_2)$ en el espectro de IR de nuestra jarosita, tabla 83, sus frecuencias se han introducido en los diagramas de FALK, figura 66.

El punto de correlación $B_1(\nu_3)-A_1(\nu_2)$ es cercano a la función lineal que FALK, 1984, considera como representativa de aquellas moléculas de H_2O que mediante puentes de hidrógeno se encuentran sujetas al edificio cristalino. Dadas las características estructurales del poliedro de coordinación de los cationes A^+ en la estructura de la jarosita, figura 5, es plausible admitir que este puente de hidrógeno se establezca vía el grupo hidroxilo OH^- , el cual es común en la coordinación de los cationes R^{3+} y A^+ , figura 5. En esquema, sería entonces plausible la siguiente configuración:



configuración que en cualquier caso debe ser sensible a la carga de los cationes que ocupan el "locus" cristalográfico de los cationes R^{3+} , a la presencia de defectos puntuales (vacancias) referidas a los iones A^+ y, por supuesto, a la estabilización vibracional del grupo hidronio H_3O^+ .

Respecto a la primera condición, en los espectros de IR de natrojarositas dobles (figuras 67, 68, 69 y 70) se debe observar la presencia de los modos vibracionales correspondientes al grupo H_3O^+ , ya que en la configuración ya señalada, la presencia de un catión divalente sustituyendo a un trivalente favorece la formación de este grupo, ya que el oxígeno ocuparía toda su carga en compensar este déficit, por lo que el hidrógeno del grupo OH^- quedaría más libre para unirse a la molécula de H_2O , vía puente de hidrógeno. De producirse este hecho resultaría entonces que la equivalencia cristalográfica de los 18 grupos OH^- de la celda elemental de la jarosita (Tabla 78) quedaría rota puesto que el entorno de 12 de ellos es distinto del de los 6 restantes, directamente implicados en la coordinación de los iones A^+ (Figura 5). De ahí que según sea la concentración relativa de las especies H_2O y H_3O^+ en la estructura puede entonces transformarse la simetría espacial de la misma.

En cuanto a la segunda condición, presencia de defectos puntuales referidos a los cationes A^+ , se puede decir que este hueco no tiene suficiente tamaño para albergar al catión monovalente y a la molécula de H_2O , en el caso que nos ocupa el Na^+ debe producir vacantes para introducir la molécula de H_2O en su hueco, en el capítulo 3.1.1. se recogen fórmulas de natrojarositas donde a partir de los análisis

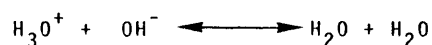
químicos se observa la existencia de menor porcentaje de sodio que el teórico, compensándose con la entrada de iones H_3O^+ en la configuración ya descrita.

Por el momento sólo consideramos la última condición. Nótese que en los espectros de IR de la figura 64, aparecen nitidamente tres hombros a 2900 cm^{-1} , 2800 cm^{-1} y 1615 cm^{-1} . Estos valores son correlacionables con los valores que se conocen para los modos $\text{E}(\nu_3)$, $\text{A}_1(\nu_1)$ y $\text{E}(\nu_4)$ del ión libre H_3O^+ (Tabla 85). El modo $\text{A}_1(\nu_2)$ a 1180 cm^{-1} del ión libre H_3O^+ no sería observable en la jarosita debido a su solapamiento por el prominente modo $\text{A}_{2u}(\nu_3)$ del ión SO_4^{2-} . Estos datos tienen el interés que eliminan la ambigüedad con que WILKINS et al. 1974, abordan el problema de la presencia de iones H_3O^+ en la estructura de alunitas y jarositas. En efecto, estos autores reconocen su dificultad en llegar a detectar experimentalmente en sus jarositas las bandas correspondientes a los modos $\text{E}(\nu_3)$ y $\text{A}_1(\nu_1)$ del ión H_3O^+ , las únicas que por aparecer en la región de 2700 a 3000 cm^{-1} no pueden solaparse con las pertenecientes a las subunidades estructurales SO_4^{2-} y OH^- .

A la vista de las asignaciones recogidas en la tabla 83 no puede ocultarse el hecho de que en la jarosita, $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, estudiada coexistan, como unidades vibracionales perfectamente diferenciadas, moléculas de H_2O , grupos H_3O^+ y grupos OH^- .

Dadas las características estructurales de las jarositas, figura 5, es evidente que el espacio estructural más idóneo para que en él puedan alojarse moléculas de H_2O es el que viene dado por el "hueco" producido por un catión A^+ vacante. La carencia de espectros de IR orientados de jarosita impide, por el momento, cualquier avance sobre la orientación que las moléculas de H_2O adoptan en dicho hueco estructural.

No obstante y por el hecho comprobado de la coexistencia de las tres especies, H_2O , H_3O^+ y OH^- en los espectros IR de la jarosita, sí que es aceptable la idea, ya avanzada por KUBISZ, 1972 y WILKINSON et al. 1974, de considerar a estas tres especies en un equilibrio dinámico del tipo:



en el que el protón es móvil y el periodo de existencia de cada una de las especies en equilibrio resulta ser suficientemente largo para que sean detectables sus respectivos modos vibracionales.

3.9.4. Efecto de la presencia en las posiciones catiónicas A^+ de Ag^+ y NH_4^+ .



En la figura 71, aparece el espectro de IR entre 4000 y 300 cm^{-1} de amoniojarosita sintética,

$\text{NH}_4\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ (Capítulo 3.3.1.).

En la tabla 86 se expresan los modos vibracionales correspondientes al ión amonio libre, incluyendo el valor de las frecuencias de vibración correspondientes.

Cabe destacar que en el espectro de IR obtenido aparecen claramente cuatro bandas asignables a los modos vibracionales: $A_1(\nu_1)$, $E(\nu_2)$, $T_2(\nu_3)$ y $T_2(\nu_4)$ indicadas en la tabla 86.

El modo vibracional $E(\nu_2)$ aparece nítidamente definido en el espectro, en contra de las predicciones de la teoría de grupos, los modos $T_2(\nu_4)$ y $A_1(\nu_1)$ sufren un solapamiento con las bandas correspondientes a $A_1(\nu_2)$ de la molécula de H_2O y a la de tensión OH^- , respectivamente.

La banda a 3413 cm^{-1} es asignable a la $T_2(\nu_3)$ del ión NH_4^+ . En este último caso, al modo vibracional de tensión asimétrico $T_2(\nu_3)$ del ión amonio en la jarosita le correspondería una frecuencia de unos 90 cm^{-1} superior a la que se atribuye a este ión en estado libre.

Por todo ello, las características espectrales observadas en nuestra jarosita de amonio, apoyarían la idea ya formulada por SERNA et al., 1986, en el sentido de que esta jarosita debe pertenecer a un grupo espacial distinto del resto de las jarositas (Na^+ , K^+ , Ag^+ , etc...).

En el espectro obtenido se pone de manifiesto las bandas características del ión H_3O^+ , $A_1(\nu_1)$ a 2840 cm^{-1} y $E(\nu_3)$ a 2920 cm^{-1} . Así mismo, se confirma la coexistencia junto con los iones H_3O^+ , de H_2O , debido a la existencia de los modos vibracionales característicos de esta molécula, $B_1(\nu_3)$ a 3580 cm^{-1} y $A_1(\nu_2)$ a 1633 cm^{-1} , ésta última solapándose con el modo vibracional de simetría $T_2(\nu_4)$ del ión NH_4^+ .

Por otra parte, nótese que, la existencia de iones NH_4^+ en las posiciones A^+ en la estructura de la jarosita influye escasamente en la posición de las bandas de simetría A_{2u} y E_u correspondientes a los modos vibracionales del ión SO_4^{2-} en la jarosita.

Ag^+

En la figura 72 se presenta el espectro de IR obtenido para la jarosita de plata, $\text{AgFe}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ (Capítulo 3.2.1.). Comparándolo con el espectro de natrojarosita, $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ (Figura 64) se observa que los modos vibracionales de simetría A_{2u} del ión SO_4^{2-} se presentan con mayor resolución en la argentojarosita, este hecho sería coherente con una menor presencia de secciones basales tal como se ha observado en las preparaciones examinadas por microscopía electrónica (Capítulo 3.2.1.).

A pesar de que en el cálculo de la fórmula química de la argentojarosita queda excluida la presencia de H_2O , el espectro de IR correspondiente

pone de manifiesto la existencia de las especies H_2O y H_3O^+ , confirmándose con ello la hipótesis establecida en el punto 3.9.3.

3.9.5. Efecto de la presencia en las posiciones catiónicas R^{3+} de metales divalentes (Co, Ni, Cu y Zn).

En las figuras 67, 68, 69 y 70, se presentan los espectros de IR correspondientes a las natrojarositas: $Na(Cu_{0.05}Fe_{0.95})_3(SO_4)_2(OH)_6 \cdot 0.9H_2O$, $Na(Zn_{0.032}Fe_{0.968})_3(SO_4)_2(OH)_6 \cdot 0.88H_2O$, $Na(Co_{0.023}Fe_{0.977})_3(SO_4)_2(OH)_6 \cdot 0.7H_2O$ y $Na(Ni_{0.016}Fe_{0.984})_3(SO_4)_2(OH)_6 \cdot 1.1H_2O$

En todos los espectros se observan nítidamente los modos vibracionales $A_1(\nu_1)$ y $E(\nu_3)$ correspondientes al ión H_3O^+ , así mismo se constata la presencia de bandas asignables a los modos $A_1(\nu_1)$ y $A_1(\nu_2)$ de la molécula de H_2O , queda por tanto confirmada la coexistencia de las especies H_3O^+ y H_2O como unidades vibracionales individualizadas en la estructura de las natrojarositas con sustitución de Fe^{3+} por Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} .

Comparando los espectros con el correspondiente a natrojarosita $NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ (Figura 64), se observa el mayor reforzamiento de las bandas correspondientes al ión H_3O^+ en las natrojarositas dobles, este hecho es coherente con el modelo de formación del ión H_3O^+ mediante un puente de hidrógeno, lo que se traduce, según el modelo propuesto, en un debili-

tamiento de la vibración de tensión característica del grupo OH^- , esto explicaría la marcada asimetría y ensanchamiento que se aprecia en el lado correspondiente a las frecuencias bajas de la banda correspondiente a la tensión del grupo OH^- . Por este motivo, la sustitución en la posición R^{3+} por cationes divalentes, favorecería la estabilización de las unidades vibracionales H_3O^+ en la estructura de la jarosita.

No se observa, por otra parte, ningún efecto significativo en cuanto a la posición y forma de las bandas correspondientes a los modos A_{2u} y E_u asignables al ión SO_4^{2-} en la jarosita.

Tabla 78.- Análisis del grupo factor de la jarosita, D_{3d} .

Natrojarosita		$NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$		Z = 3	$R\bar{3}m$	D_{3d}^5	
D_{3d}		E	$2C_3$	$3C_2$	i	$2S_6$	$3\sigma_d$
3a	D_{3d}	E	$2C_3$	$3C_2$	i	$2S_6$	$3\sigma_d$
	Na	3	3	3	3	3	3
6c	C_{3v}	E	$2C_3$				3σ
	S	6	6				6
	O_1	6	6				6
9d	C_{2h}	E		C_2	i		σ
	Fe	9		3	9		3
18h	C_s	E					σ
	O_2	18					6
	(OH)	18					6
ω		60	15	6	12	3	30
$\chi = \omega(\pm 1 + 2\cos\theta)$		180	0	-6	-36	0	30
$\chi/3$		60	0	-2	-12	0	10
<hr/>							
A_{1g}	$= 1/12 [(60.1.1) + (-2.3.1) + (-12.1.1) + (10.3.1)] = 6$					Raman	Raman 14
A_{2g}	$= 1/12 [(60.1.1) + (-2.3.-1) + (-12.1.1) + (10.3.-1)] = 2$				inactive		
E_g	$= 1/12 [(60.1.2) + (-2.3.0) + (-12.1.2) + (10.3.0)] = 8$					Raman	
A_{1u}	$= 1/12 [(60.1.1) + (-2.3.1) + (-12.1.-1) + (10.3.-1)] = 3$				inactive		IR 18
A_{2u}	$= 1/12 [(60.1.1) + (-2.3.-1) + (-12.1.-1) + (10.3.1)] = 9$				IR -1(z)		
E_u	$= 1/12 [(60.1.2) + (-2.3.0) + (-12.1.-2) + (10.3.0)] = 12$				IR -2(x,y)		

Tabla 79.- Análisis del grupo factor de la jarosita C_{3v} .

Matrojarosita	$NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$	$Z = 3$	$R3m$	C_{3v}^5
	C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
3a	C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
	Na	3	3	3
	$S' \}$	3	3	3
	$S'' \}$	3	3	3
	$O'_1 \}$	3	3	3
	$O''_1 \}$	3	3	3
9b	C_s	E		σ
	Fe	9		9
	O'_2	9		9
	O'_3	9		9
18c	C_1	E		
	OH	18		
	ω	60	15	42
	$\chi = \omega(\pm 1 + 2\cos\theta)$	180	0	42
	$\chi/3$	60	0	14
$A_1 = 1/6[(60.1.1) + (14.3.1)] = 17$ IR, Raman $-1(z)$ 16 IR, R				
$A_2 = 1/6[(60.1.1) + (14.3.-1)] = 3$ inactiva				
$E = 1/6[(60.1.2) + (14.3.0)] = 20$ IR, Raman $-2(x,y)$ 18 IR, R				

34 IR, R

Tabla 80.- Espectros IR de Jarositas.

Na-Jarosita Presente trabajo*	Na _{0.58} (H ₂ O) _{0.42} -Jarosita LOPEZ-ANDRES et al. (1984)	Na-Jarosita KUBISZ (1972)	Na-Jarosita SERNA et al. (1986)	K-Jarosita SERNA et al. (1986)	K-Jarosita POWERS et al. (1975)	K-Jarosita Deuterada POWERS et al. (1975)	Asignación**
3583		3538					
3361	3361	3315	(1) 3389	3365	3385	2510	Tensión O-H
		3220					
		2915					
		2845					
		2080					
		2041					
		1988					
1641	1637	1630			1635	1632	Deformación ν_2 (H ₂ O)
1181	1189	1187	(2) 1185	1185	1181	1181	
		1170					
		1130					
1098	1092	1098	(3) 1095	1100	1080	1080	ν_3 SO ₄ ²⁻
1025	1018	1024	(4) 1027	1028		1020	ν_1 SO ₄ ²⁻

Tabla 80.- Espectros IR de Jarositas. (Continuación).

Na-Jarosita	Na _{0.58} (H ₂ O) _{0.42} -Jarosita	Na-Jarosita	Na-Jarosita	K-Jarosita	K-Jarosita	K-Jarosita Deuterada	Asignación**
Presente trabajo*	LOPEZ-ANDRES et al.	KUBISZ	SERNA et al.	SERNA et al.	POWERS et al.	POWERS et al.	
	(1984)	(1972)	(1986)	(1986)	(1975)	(1975)	
	1006	1010	(5) 1012	1012	1003	761	Deformación OH
650		670	(6) 675	680	650	652	ν_4 SO ₄ ²⁻
528	624	628	(7) 630	632	626	628	
		585	(8) 570	570			
		550			550		
		540					
		530					
512	511	509	(9) 512	515	505	493	
		500?					
475	473	476	(10) 480	482	469	472	
	445	445	(11) 448	448	441	383	
		436					
		415					
		410					
	344		(12) 350	350	335	335	

Tabla 80.- Espectros IR de Jarositas. (Continuación).

Na-Jarosita Presente trabajo*	Na _{0.58} (H ₂ O) ₃ 0.42-Jarosita LOPEZ-ANDRES et al. (1984)	Na-Jarosita KUBISZ (1972)	Na-Jarosita SERNA et al. (1986)	Na-Jarosita SERNA et al. (1986)	K-Jarosita SERNA et al. (1986)	K-Jarosita POWERS et al. (1975)	K-Jarosita Oosterada POWERS et al. (1975)	Asignación**
	321		(13) 330	335	312	309		
			(14) 260	260	241	245		
			(15) 214	230				
			(16) 208	208	205	205		
			(17) 162	163	162	162		
			(18) 66	66	95	95		

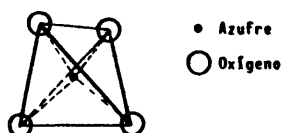
* Espectro obtenido a temperatura ambiente, una vez calentada la muestra a 100 °C hasta peso constante (±1 hora).

** Asignación de modos internos de las subunidades SO₄²⁻ y grupo OH⁻ de acuerdo con POWERS et al., 1975; LOPEZ-ANDRES et al., 1984 y SERNA et al. 1986.

Tabla 81.- Diagrama de correlación entre la simetría de ión SO_4^{2-} libre y la correspondiente a dicho ión en la estructura cristalina de la jarosita.

Grupo puntual del ión libre	Simetría puntual de la posición 6c de la Jarosita	Grupo factor de la Jarosita
T_d	C_{3v}	D_{3d}
A ν_1 E ν_2 T_2 ν_3 T_2 ν_4	A_1 $\begin{cases} \nu_1 \\ \nu_3 \\ \nu_4 \end{cases}$ E $\begin{cases} \nu_2 \\ \nu_3 \\ \nu_4 \end{cases}$	$A_{2u}(\nu_1, \nu_3, \nu_4)$ IR $E_u(\nu_2, \nu_3, \nu_4)$ IR
SO_4^{2-} en Jarositas		
T_d	E	$8C_3$
C_{3v}	E	$2C_3$
T_d	$A_1(\nu_1)$	1
	$E(\nu_2)$	2
	$T_2(\nu_3)$	3
	$T_2(\nu_4)$	3
C_{3v}	A_1	1
	E	2
D_{3d}	A_{2u}	1
	E_u	2

Tabla 82.- Modos vibracionales del grupo SO_4^{2-} (T_d).



T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	
A_1	1	1	1	1	1	$(x^2+y^2+z^2)$
A_2	1	1	1	-1	-1	
E	2	-1	2	0	0	$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
T_1	3	0	-1	1	-1	(R_x, R_y, R_z)
T_2	3	0	-1	-1	1	(x, y, z) (xy, xz, yz)

	Nº Total	Externas	Internas
$A_1 = 1/24[(1.5.3.1) + (8.2.0.1) + (3.1.1.1) + (6.1.1.1) + (6.3.1.1)]$	1		1
$A_2 = 1/24[(1.5.3.1) + (8.2.0.1) + (3.1.1.1) + (6.1.1.1) + (6.3.1.1)]$	0		
$E = 1/24[(1.5.3.2) + (8.2.0.1) + (3.1.1.2) + (6.1.1.0) + (6.3.1.0)]$	1		1
$T_1 = 1/24[(1.5.3.3) + (8.2.0.0) + (3.1.1.1) + (6.1.1.1) + (6.3.1.1)]$	1	1	
$T_2 = 1/24[(1.5.3.3) + (8.2.0.0) + (3.1.1.1) + (6.1.1.1) + (6.3.1.1)]$	3	1	2

[SO_4^{2-}]

T_d	$cm^{-1} (*)$	
A_1 ν_1	983 ⁽¹⁾	ν_1 = Tensión simétrica S-O
E ν_2	450	ν_2 = Deformación simétrica O-S-O
ν_3	1105 ⁽¹⁾	ν_3 = Tensión antisimétrica S-O
T_2 ν_4	611	ν_4 = Deformación antisimétrica O-S-O

(*) Datos observados. BASILE et al., 1973

(1) Perfecta coincidencia entre los datos observados y calculados. BASILE et al., 1973

Tabla 83.- Asignación de modos vibracionales (cm^{-1}) de natrojarosita.

Modos de red de la jarosita		Asignación	Modos extras
$A_{2u}(E z)$	$E_u(E xy)$		
3359		$B_1(\nu_3)H_2O$	3583
		$A_1(\nu_1)H_2O?$	
		Tensión OH	
		$E(\nu_3)H_3O^+$	2900
		$A_1(\nu_1)H_3O^+$	2800
1181		$A_1(\nu_2)H_2O$	1641
		$E(\nu_4)H_3O^+$	1615
	1098	$\nu_3(SO_4^{2-})$	
		$A_1(\nu_2)H_3O^+$	1181
		$\nu_1(SO_4^{2-})$	
1025		Deformación OH	
650	628	$\nu_4(SO_4^{2-})$	
	475	$\nu_2(SO_4^{2-})$	

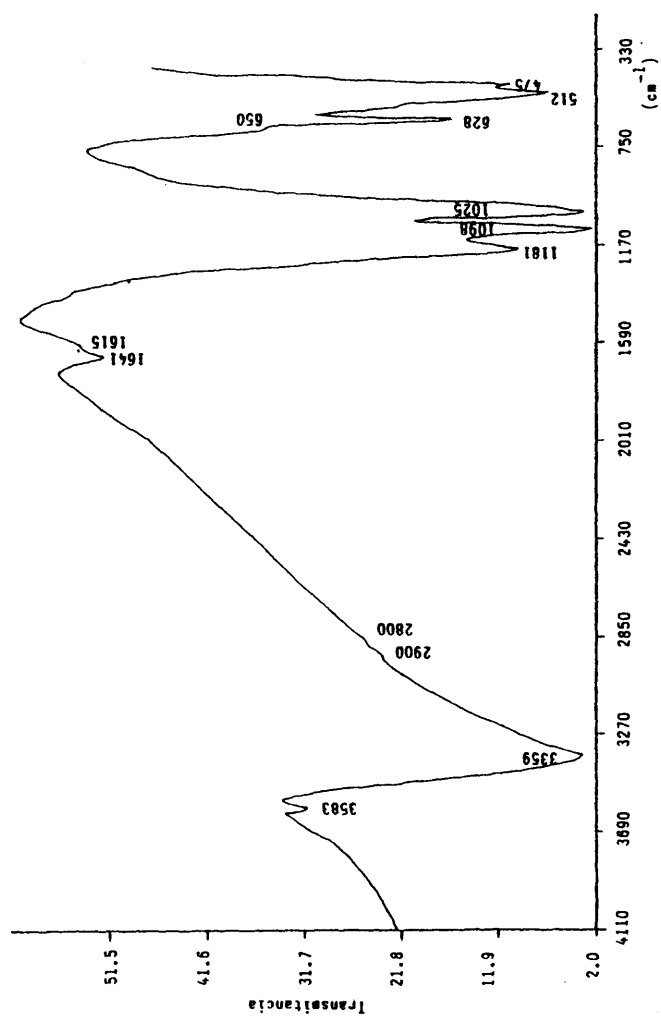


Fig. 64.- Espectro de IR de Natrojarosita, $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$.

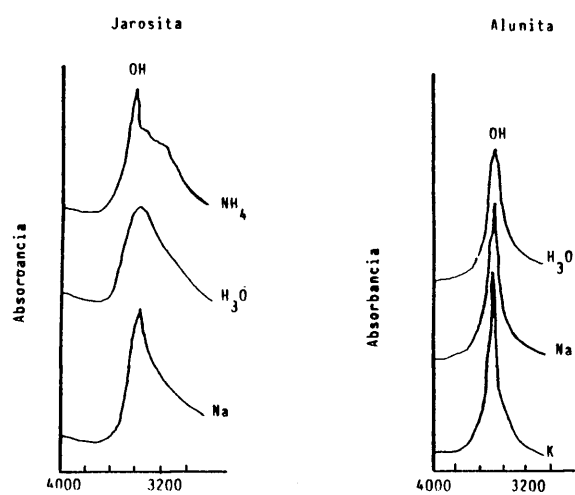


Fig. 65.- Bandas de absorción correspondientes a los modos de tensión OH en jarositas y alunitas. (Según SERNA et al. 1986).

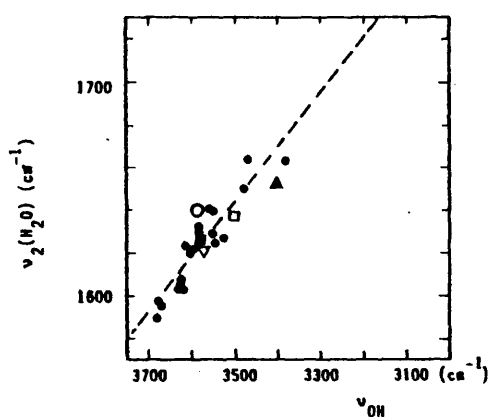


Fig. 66a.- Relación entre la frecuencia de deformación de H_2O y la tensión OH para agua dispersa en diferentes medios: ∇ H_2O en acetona; \blacksquare H_2O en carbonato de propileno; \square H_2O en acetato de celulosa; \circ H_2O en $NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ del presente trabajo; \bullet H_2O en fases condensadas (Según FALK, 1984).

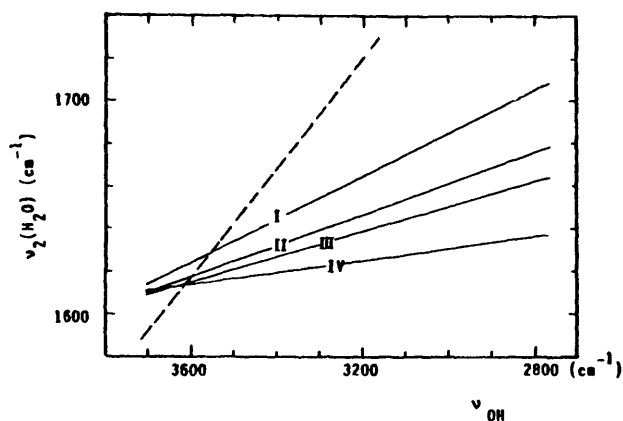
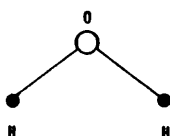


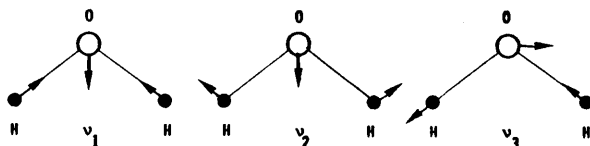
Fig. 66b.- Relación entre la frecuencia de deformación de H_2O y la tensión OH para sólidos hidratados que contienen cationes con carga 1, 2, 3 y 4. (Según FALK, 1984).

Tabla 84.- Modos vibracionales de la molécula de H₂O.



C _{2v}	E	C ₂	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$		
A ₁	1	1	1	1	z	x ² , y ² , z ²
A ₂	1	1	-1	-1	Rz	xy
B ₁	1	-1	1	-1	x, Ry	xz
B ₂	1	-1	-1	1	y, Rx	yz

	Nº Total	Externas	Internas	
A ₁ = $\frac{1}{4}[(1.3.3.1) + (1.1.1.1) + (1.1.3.1) + (1.1.1.1)]$	3	1	2	(v ₁ , v ₂)
A ₂ = $\frac{1}{4}[(1.3.3.1) + (1.1.1.1) + (1.1.3.1) + (1.1.1.1)]$	1	1		
B ₁ = $\frac{1}{4}[(1.3.3.1) + (1.1.1.1) + (1.1.3.1) + (1.1.1.1)]$	3	2	1	(v ₃)
B ₂ = $\frac{1}{4}[(1.3.3.1) + (1.1.1.1) + (1.1.3.1) + (1.1.1.1)]$	2	2		



H₂O (25 °C) en soluciones ácidas (FALK et al., 1957; WILKINS, 1979).

A ₁ (v ₁)	A ₁ (v ₂)	B ₁ (v ₃)
3400	1640	3400

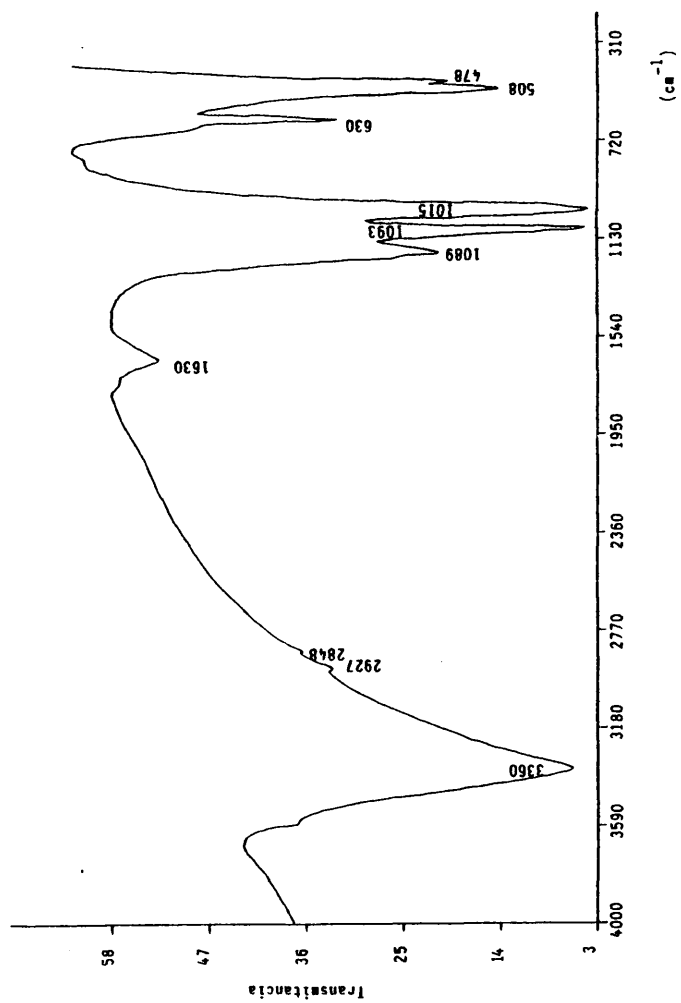


Fig. 67.- Espectro de IR de $\text{Na}(\text{Fe}_{0.95}\text{Cu}_{0.05})_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 0.9\text{H}_2\text{O}$.

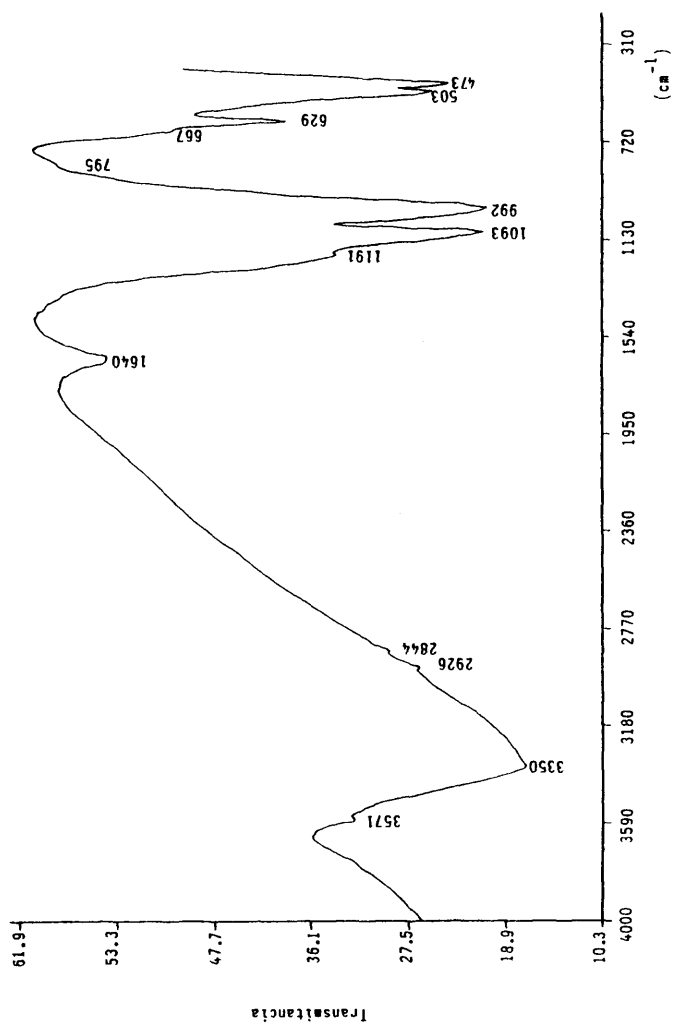


Fig. 68.- Espectro IR de $\text{Na}(\text{Fe}_{0.968}\text{Zn}_{0.032})_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 0.88\text{H}_2\text{O}$.

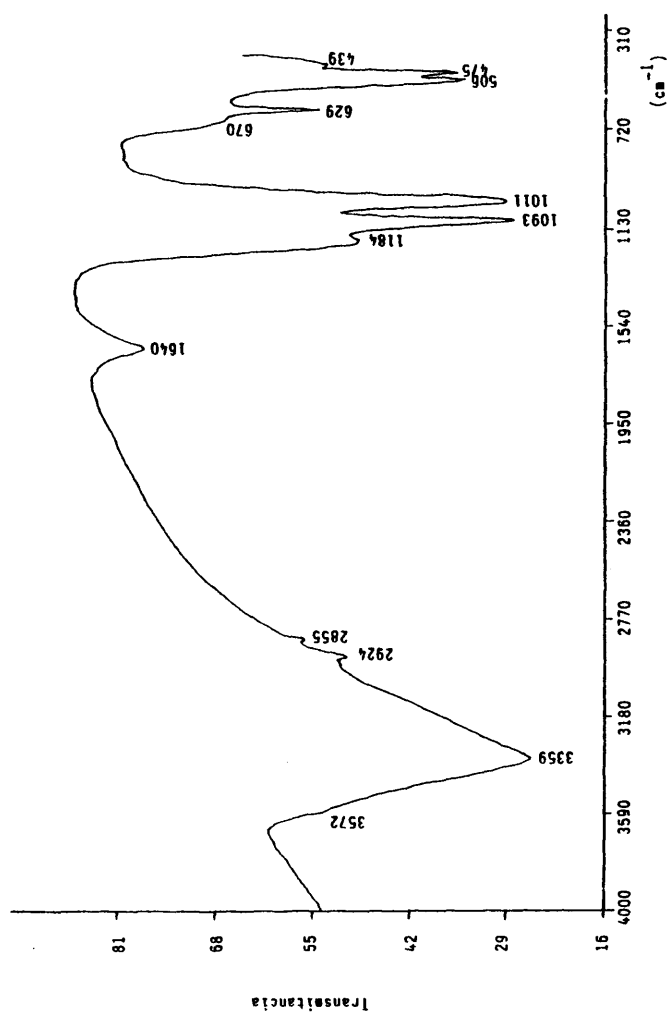


Fig. 69.- Espectro IR de $\text{Na}(\text{Fe}_{0.977}\text{Co}_{0.023})_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$.

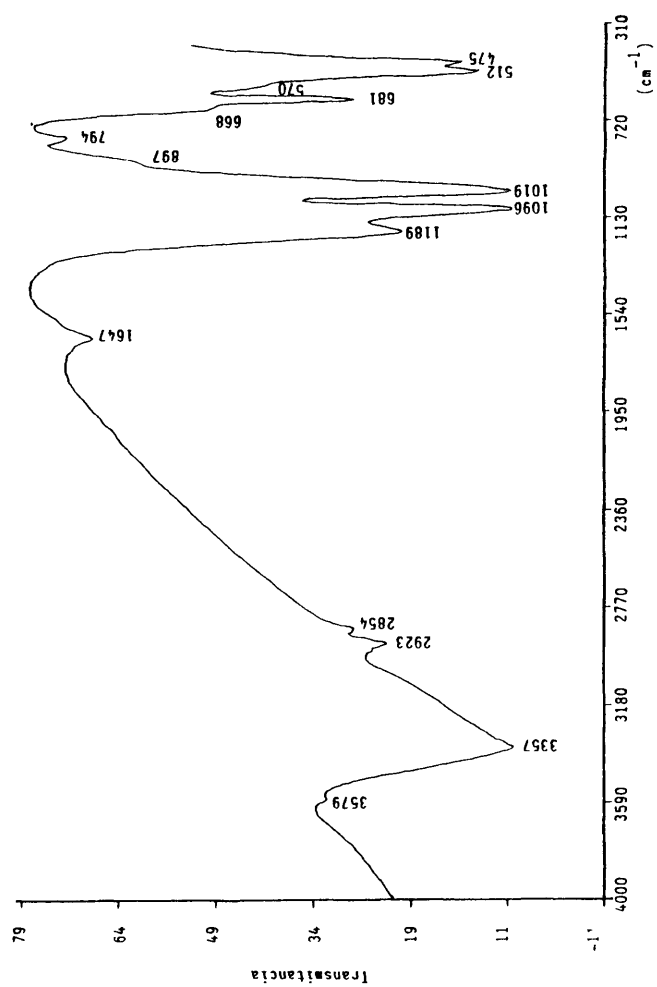


Fig. 70.- Espectro IR de $\text{Na}(\text{Fe}_{0.984}\text{Ni}_{0.016})_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 1.1\text{H}_2\text{O}$.

Tabla 85.- Modos vibracionales de H_3O^+

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	z	$x^2 + y^2 + z^2$
A_2	1	1	-1	Rz	
E	2	-1	0	(x,y)(Rx,Ry)	$(x^2 - y^2, xy)(xz, yz)$

	Nº Total	Externos	Internos
$A_1 = 1/6[(1.4.3.1) + (2.1.0.1) + (3.2.1.1)]$	3	1	2
$A_2 = 1/6[(1.4.3.1) + (2.1.0.1) + (3.2.1.-1)]$	1	1	0
$E = 1/6[(1.4.3.2) + (2.1.0.-1) + (3.2.1.0)]$	4	2	2

	H_3O^+			
	$\nu_1(A_1)$	$\nu_2(A_1)$	$\nu_3(E)$	$\nu_4(E)$
$\text{OH}_3\text{HSO}_4^*$	2840	1160	2840	1620
Soluciones ácidas a 25 °C **	2900	1205	2900	1750

* SAVOIS et al., 1964

** FALK et al., 1957

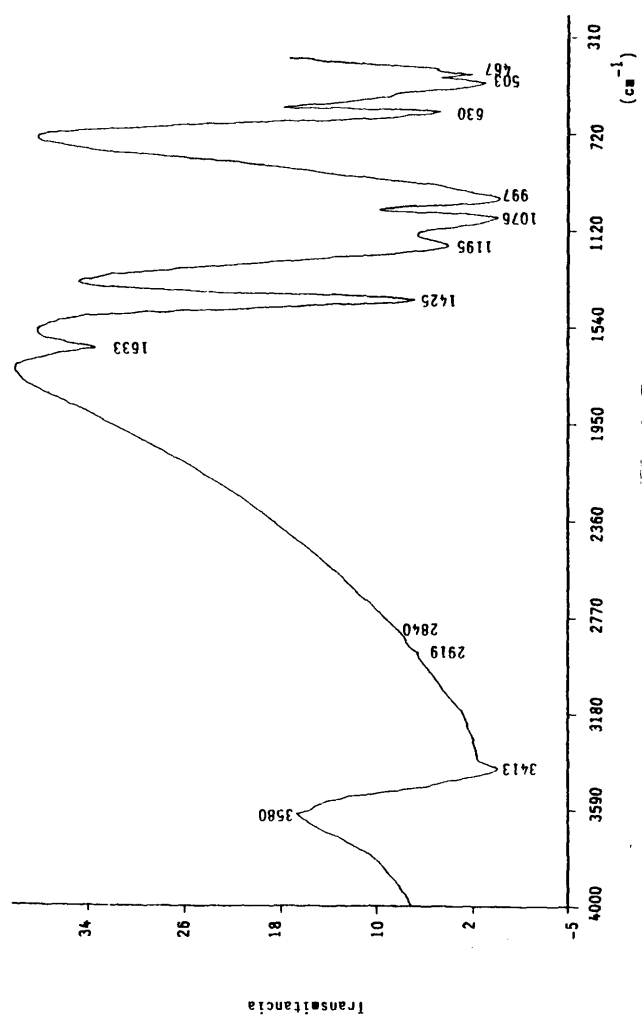


Fig. 71.- Espectro IR de amoniojarosita $\text{NH}_4\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$.

Tabla 86.- Modos vibracionales de la molécula
 NH_4^+ libre.

Simetría T_d	cm^{-1} *
$A_1(\nu_1)$	3320
$E(\nu_2)$	1428
$T_2(\nu_3)$	3340
$T_2(\nu_4)$	1625

* Datos de SERNA et al., 1986.

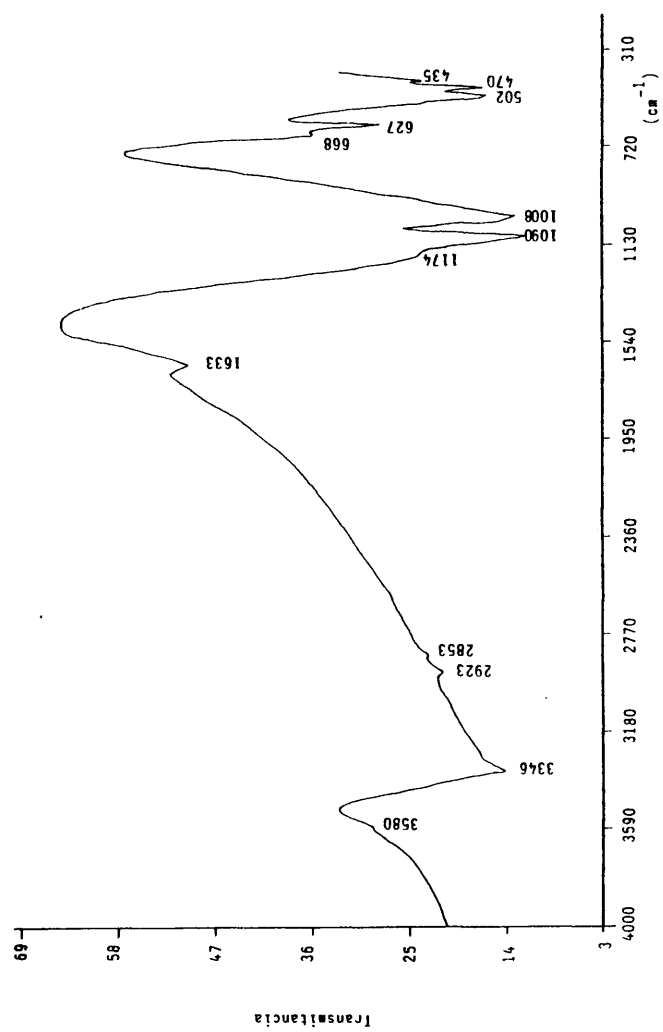


Fig. 72.- Espectro IR de argentojarosita $\text{AgFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$.

25

4. CONCLUSIONES.

Del trabajo realizado se pueden deducir las siguientes conclusiones:

- 1.- Por hidrólisis de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ con NaOH se obtiene el compuesto $\text{Na}_{1-x}(\text{H}_3\text{O})_x\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, de estructura natrojarosita, en el que se efectúa una sustitución isomórfica de Na^+ por H_3O^+ que llega hasta el 42%.
- 2.- Se ha conseguido aislar mediante hidrólisis de soluciones de sulfato férrico con hidróxido amónico, amoniojarosita como fase cristalina única, procedimiento no descrito en la bibliografía.
- 3.- Se ha sintetizado, por primera vez, una solución sólida de amoniojarosita e hidroniojarosita, con una sustitución isomórfica completa y de fórmula general: $(\text{NH}_4)_{1-x}(\text{H}_3\text{O})_x\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$.
- 4.- La estructura del compuesto que se obtiene, en la serie anteriormente citada, depende del porcentaje de ión H_3O^+ o de ión NH_4^+ en solución. La sustitución isomórfica en el caso de la estructura tipo amoniojarosita llega hasta el 49% y en el caso del tipo hidroniojarosita hasta el 42%.
- 5.- En los sólidos que responden a la fórmula general $(\text{NH}_4)_{1-x}(\text{H}_3\text{O})_x\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ se observa una variación en el parámetro c_0

de la celda elemental, aumentando desde el término hidroniojarosita ($\text{H}_3\text{OFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) hasta el término amoniojarosita ($\text{NH}_4\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) de forma lineal. El parámetro a_0 permanece prácticamente constante.

6.- Se ha aislado una jarosita de cobre con una sustitución isomórfica del 5% y estructura tipo natrojarosita, con una estequiometría: $\text{Na}(\text{Fe}_x\text{Cu}_y)_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, donde $x+y = 1$, pero $y \leq 0.05$ y $n \leq 1.3$.

7.- Las variaciones en los parámetros cristalinos de estos compuestos son ligeras, debido al corto rango de sustitución (<5%), existiendo en ambos parámetros, a_0 y c_0 una tendencia a la disminución desde el compuesto con más sustitución $\text{Na}(\text{Fe}_{0.95}\text{Cu}_{0.05})_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 0.9\text{H}_2\text{O}$ hasta la fase $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$. Esta tendencia es más acentuada en el parámetro c_0 .

8.- Por último, se han sintetizado jarositas de Co, Ni y Zn con estructura tipo natrojarosita con sustituciones isomórficas muy superiores a las dadas por DUTRIZAC, 1981, para jarositas obtenidas en procesos hidrometalúrgicos. Las fórmulas de los compuestos con mayor porcentaje de sustitución son las que a continuación se indican: $\text{Na}(\text{Fe}_{0.968}\text{Zn}_{0.032})_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 0.88\text{H}_2\text{O}$.

$\text{Na}(\text{Fe}_{0.977}\text{Co}_{0.023})_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Na}(\text{Fe}_{0.984}\text{Ni}_{0.016})_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 1.1\text{H}_2\text{O}$.

- 9.- Por termolisis del compuesto $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, se obtiene el sulfato doble de hierro y sodio: $\text{NaFe}(\text{SO}_4)_2$, perfectamente cristalino, sustancia que se aislaba según la bibliografía por reacción de las dos sales.
- 10.- En la descomposición térmica de argentojarosita, $\text{AgFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ se obtiene plata metálica, y la temperatura de obtención depende de que el proceso se lleve a efecto a vacío en N_2 o en aire.
- 11.- A 600 °C y en vacío, en la cámara de difracción de rayos-X de altas temperaturas y con 15 minutos de calentamiento, se obtiene mezclada con $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$; por termogravimetría y en aire o N_2 se obtiene a 1000 °C con $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.
- 12.- Por primera vez se da un mecanismo de descomposición térmica de amoniojarosita, realizándose dicha descomposición por análisis termogravimétrico y en cámara de rayos-X de alta temperatura a vacío.
- 13.- Se confirma el comportamiento antiferromagnético, en la región de 300° a 77 °K, de las jarositas, independientemente de la

presencia de unos u otros cationes en los huecos A^+ y R^{3+} .

La presencia de cationes divalentes en la estructura de las jarositas hace disminuir la susceptibilidad magnética de estos materiales.

14.- En todas las jarositas sintetizadas se comprueba la existencia de H_2O , H_3O^+ y OH^- como unidades vibracionales individualizadas en la estructura; esta coexistencia afecta a la simetría del entorno de los grupos OH^- con el resultado de que dependiendo de las concentraciones relativas de H_2O , H_3O^+ y/o NH_4^+ en la estructura, se produzca una posible pérdida de la simetría del grupo D_{3d} , característico de todos los compuestos obtenidos.

15.- Ante la posible existencia, en un ambiente geológico formador de gossans, de cationes tales como: Cu, Zn, Ni, Co, etc., se confirma que el cobre es el que posee mayor afinidad para alojarse en el hueco R^{3+} de la estructura de la jarosita. Esta afinidad es termodependiente, la máxima sustitución se logra a temperatura ambiente, decreciendo a medida que aumenta la temperatura y el cociente de concentraciones Fe/Cu.

- 16.- Sobre la fase de los nuevos conocimientos cristaloquímicos y cristalogénéticos logrados, procede el planteamiento de una subsiguiente línea de investigación sobre la síntesis de auro y litiojarositas.

315

5. BIBLIOGRAFIA.

- H.H. ADLER y P.F. KERR, "Variations in infrared spectra, molecular symetry and site symetry of sulphate minerals". *Am. Mineral.*, **50**, 132-147 (1965).
- R. ALAIMO y P. PERLA, "Natrojarosite e thenardite, solfati idrotermali ricchi in sodio, nelle argille variegata con dickite di Scillato-Caltavuturo", *Periodico di Mineralogia*, **44**, 227-243 (1975).
- J.M. AMIGO, J.L. BRIANSO, M.C. BRIANSO, R. SOLANS HUGUET "Cristallografia" (1981).
- J.L. AMOROS, R. LYNAR y P. TAVIRA, "Jarosite: A silver bearing mineral of the gossan of Rio Tinto (Huelva) y La Unión (Cartagena, Spain). *Mineral. Deposita*, **16**, 205-213 (1981).
- F. BERMEJO MARTINEZ, "Química Analítica Cuantitativa", 2ª edición (1963).
- J. BERNARD y P. COUCHOT, "Etude radiocristallographique sur les systèmes constitués par $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ et différents sulfates alcalines". *C.R. Acad. Sc. Paris*, **262**, 209-212 (1966).
- K.W. BLADH, "The formation of goethite, jarosite and alunite during the Weathering of sulfide-bearing felsic rocks", *Econ. Geol.*, **77**, 176-184 (1982).
- G.P. BROPHY, E.S. SCOTT y R.A. SNELLGROVE, "Solid solution between alunite and jarosite", *Am. Mineral.*, **47**, 112-126 (1962).
- G.P. BROPHY y M.F. SHERIDAN, "Sulfate studies IV: The jarosite-natrojarosite-hidroniumjarosite solid solution series", *Am. Mineral.*, **50**, 1595-1607 (1965).
- J.B. BROWN, "A Chemical study of some synthetic potassium-hydronium jarosites", *Can. Mineral.*, **10**(4), 696-703 (1970).
- J.A. CAMPA-VIÑETA, M. POZO, I. DE SILONIZ y R. COY-YLL, "Estudio del medio de precipitación y los residuos del thioabacillus ferrooxidans, en relación con la precipitación de jarosita", *Rev. Mat. Proc. Geol.*, **11**, 11-26 (1984).
- B.A. DE ANGELIS, R.E. NEWNHAM, W.B. WHITE, "Factor group analysis of the vibrational spectra of crystals: a review and consolidation", *Am. Min.*, **57**, 255-268 (1972).
- J.E. DJTRIZAC, "Jarosite formation in chloride media", *Proc. Australas. Inst. Min. Metall.*, **278**, 23-32 (1981).
- J.E. DJTRIZAC, "Factors affecting alkali Jarosite precipita-

- tion", Metall. Trans. B, **14B**, 531-539 (1983).
- J.E. DUTRIZAC y T.T. CHEN, "The synthesis of mercury-jarosite and mercury concentration in jarosite-family minerals", Can. Mineral., **19**, 559-569 (1981).
- J.E. DUTRIZAC y T.T. CHEN, "A mineralogical study of the jarosite phase formed during the autoclave leaching of zinc concentrate", Can. Metall. Q., **23**, 147-157 (1984).
- J.E. DUTRIZAC, O. DINARDO y S. KAIMAN, "Factors affecting lead jarosite formation", Hydrometall., **5**, 305-324 (1980).
- J.E. DUTRIZAC y S. KAIMAN, "Rubidium jarosite and thallium jarosite -new synthetic jarosite-. Type compounds and their structures", Hydrometall., **1**, 51-59 (1975).
- J.E. DUTRIZAC y S. KAIMAN, "Synthesis and properties of jarosite-type compounds", Can. Mineral., **14**, 151-158 (1976).
- J.E. DUTRIZAC, R.J.C. MACDONALD y R.E. ROBERT, "Solubility of silver sulfate in acidified ferric sulfate solutions", J. Chem. Enginer. Data, **20**, 55-57 (1975).
- J.G. FAIRCHILD, "Artificial jarosites. The separation of potassium from cesium", Am. Mineral., 543-547 (1933).
- M. FALK, "The frequency of the H-O-H bending fundamental in solids and liquids". Spectrochim. Acta, **40**, 43-48 (1984).
- M. FALK y P.A. GIGJERE, "Infrared spectrum of the H_3O^+ ion in aqueous solutions". Can. J. Chem., **35**, 1195-1204 (1957).
- V.C. FARMER, "The infrared spectra of minerals". Mineralogical society. London (1974).
- S.B. HENDRICKS, "The crystal structure of alunite and the jarosites", Am. Mineral., **22**, 773-784 (1937).
- A.Z. HRYNKIEWICZ, J. KUBISZ y D.S. KULGAWCZYK, "Quadrupole splitting of the 14.4 KeV gamma line of ^{57}Fe in iron sulphates of the jarosites group". J. Inorg. Nucl. Chem., **27**, 2513-2517 (1965).
- K.C. IVARSON, "Microbiological formation of basic ferric sulphates", Can. J. Soil. Sci., **53**, 315-323 (1973).
- K.C. IVARSON, G.J. ROSS y N.M. MILES, "The microbiological

formation of basic ferric sulphates: II. Crystallization in presence of K-, NH₄- y Na- salts". Soil. Sci. Soc. Am. J., **43**, 908-912 (1979).

- J.L. JAMBOR y J.E. DJTRIZAC, "Beaverite-plumbojarosite solid solutions", Can. Mineral., **21**, 101-113 (1983).
- T. KATO e Y. MIURA, "The crystal structures of jarosite and svanbergite", Mineral. J., **8**, 8, 419-430 (1977).
- J.M. KOLTHOFF, E.B. SANDELL, E.J. MEEHAN, S. BRUCKENSTEIN, "Análisis Químico Cuantitativo", 5ª edición. (1985)
- J. KUBISZ, "Studies on synthetic alkali-hydronium jarosites III. IR study". Mineral. Polonica, **3**, 23-36 (1972).
- J.L. KULP y H.H. ADLER, "Thermal study of jarosite", Am. J. Sci., **248**, 475-487 (1950).
- A. LECLERC, "Room temperature mössbauer analysis of jarosite-type compounds", Phys. Chem. Minerals, **6**, 327-334 (1980).
- S. LOPEZ ANDRES, "Síntesis y estudio de propiedades de compuestos tipo jarosita". Memoria de Grado de la Universidad Complutense de Madrid (1981).
- S. LOPEZ ANDRES, C. PARADA CORTINA, O. GARCIA MARTINEZ y R. COY-YLL, "Nuevas aportaciones a la síntesis de natrojarosita: estabilidad térmica", An. Quim., **80**, 301-305 (1984).
- S. LOPEZ ANDRES, O. GARCIA MARTINEZ y R. COY-YLL, "Synthetic Cu-bearing natrojarosites: an experimental approach to natural sulphide oxidation processes". Extended abstract. II International symposium on Crystal growth processes in sedimentary environments. Granada (1986).
- J.A. LOPEZ GARCIA, "Estudio mineralógico, textural y geoquímico de las zonas de oxidación de los yacimientos de Fe-Pb-Zn de la Sierra de Cartagena (Murcia)". Tesis Doctoral de la Universidad Complutense de Madrid (1985).
- A. MAY, J.J. SJOBERG y E.G. BAGLIN, "Synthetic argentojarosite: physical properties and thermal behavior", Am. Mineral., **58**, 936-941 (1973).
- S. MENCHETTI y C. SABELLI, "Crystal chemistry of the alunite series: crystal structure refinement of alunite and synthetic jarosite", N. Jb. Miner. Mh., **9**, 406-417 (1976).
- A.A. MOSS, "The nature of carphosiderite and allied basic sulphates of iron", Mineral. Mag., **31**, 407-411

(1957).

- W.G. MUMME y T.R. SCOTT, "The relationship between basic ferric sulphate and plumbojarosite", *Am. Mineral.*, **51**, 443-453 (1966).
- CH. J. O'CONNOR, "Magnetochemistry, Advances in theory and experimentation", *Progress in Inorganic Chemical*, **29**, S.J. Lippard, Ed. J. Willey (1976).
- M. OHYABU e Y. UJIHIRA, "A study of the precipitates formed by hydrolysis of Fe(III) nitrate solution containing Na^+ and SO_4^{2-} ", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **43**, 1948-1949 (1981).
- C. PARADA, S. LOPEZ ANDRES y O. GARCIA MARTINEZ, "Nuevas aportaciones al estudio de hidroxisulfatos de hierro (III): Fe(OH)SO_4 y $\text{H}_3\text{OFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ", *An. Quim.* **79B**, 567-571 (1983).
- R.L. PARKER, "Alunitic alteration at Marysville", Dissertation, Columbia University (1954).
- E. PONSJAK and H.E. MERWIN, "The system $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$ ", *J. Amer. Chem. Soc.* **44**, 1965-1944 (1922).
- D.A. POWERS, G.R. ROSSMAN, H.J. SCHUGAR y H.B. GRAY, "Magnetic behavior and infrared spectra of jarosite, basic iron sulphate and their cromate analogs", *J. Solid State Chem.*, **13**, 1-13 (1975).
- R. SAVOIE y P.A. GIGUERE, "Infrared study of the crystalline monohydrates of nitric, perchloric and sulphuric acids", *J. Chem. Phys.*, **41**, 2698-2705 (1964).
- V.R. SCHRADER y G. BUTTNER, "Eine neue Eisen(III)-oxid phase: $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ", *Z. Anorg. allgem. Chem.*, **320**, 220-234 (1963).
- C.J. SERNA, C. PARADA y J.V. GARCIA RAMOR, "Infrared and Raman study in alunite-jarosite compounds", *Spectrochim. Acta.* **42A(6)**, 729-734 (1986).
- V.I. SMIRNOV, "Geologia de yacimientos minerales", Ed. Mir. Moscu (1982).
- W.L. SMITH y J.E. LAMPERT, "Crystal data for ammoniojarosite $\text{NH}_4\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ", *J. Appl. Cryst.*, **6**, 490-491 (1973).
- M. TAKANO, T. SHINJO and M. KIYAMA, "Magnetic properties of jarosites, $\text{RFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ ($\text{R} = \text{NH}_4, \text{Na}, \text{OK}$)", *J. Phys. Soc. Japan*, **25**, 902 (1968).
- M. TAKANO, T. SHINJO y T. TAKADA, "On the spin arrangement in "kagome" lattice of antiferromagnetic $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ", *J. Phys. Soc. Japan*, **30**, 1049-1053 (1971).

- M.R. THORNER, y J.E. WILDMAN, "Supergene alteration of sulphides, VI. The binding of Cu; Ni, Zn, Co and Pb with gossan (iron-bearing) minerals", Chem. Geol. **44**, 399-434 (1984).
- R. VAN TASSEL, "On carphosiderite", Mineral. Mag., **31**, 818-819 (1958).
- P. B. VENUTO, E.L. WU y J. CATTANACH, "Semiquantitative estimation of nitrogen in ammonium Faujasite by differential thermal Analysis", Anal. Chem., **38**, 1266-1267 (1966).
- R. WANG, W.F. BRADLEY y H. STEINFICK, "The crystal structure of alunite", Acta Cryst., **18**, 249-252 (1965).
- R.W.T. WILKINS, A. MATEEN y G.W. WEST, "The spectroscopic study of oxonium ions in minerals", Am. Mineral., **59**, 811-819 (1974).

